

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年11月11日 (11.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/097867 A2

(51) 国際特許分類⁷: H01G
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004469
(22) 国際出願日: 2004年3月29日 (29.03.2004)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2003-96664 2003年3月31日 (31.03.2003) JP

規 (HATO, Yukinori) [JP/JP]; 〒747-0823 山口県 防府市 鐘紡町5番1-6 Yamaguchi (JP). 丸茂 千郷 (MARUMO, Chisato) [JP/JP]; 〒747-0823 山口県 防府市 鐘紡町6番8-4 05 Yamaguchi (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): カネボウ株式会社 (KANEBO, LTD.) [JP/JP]; 〒131-0031 東京都 墨田区 墨田五丁目17番4号 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安東 信雄 (ANDO, Nobuo) [JP/JP]; 〒747-0823 山口県 防府市 鐘紡町5番2-1 1 Yamaguchi (JP). 小島 健治 (KOJIMA, Kenji) [JP/JP]; 〒747-0823 山口県 防府市 鐘紡町5番2-8 Yamaguchi (JP). 田崎 信一 (TASAKI, Shinichi) [JP/JP]; 〒747-0823 山口県 防府市 鐘紡町6番9-4 06 Yamaguchi (JP). 田口 博基 (TAGUCHI, Hiromoto) [JP/JP]; 〒747-0823 山口県 防府市 鐘紡町6番6-2 07 Yamaguchi (JP). 藤井 勉 (FUJII, Tsutomu) [JP/JP]; 〒747-0823 山口県 防府市 鐘紡町6番6-2 08 Yamaguchi (JP). 羽藤 之

添付公開書類:

— 国際調査報告書なし; 報告書を受け取り次第公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ORGANIC ELECTROLYTE CAPACITOR

(54) 発明の名称: 有機電解質キャパシタ

(57) Abstract: An organic electrolyte capacitor having a positive electrode, a negative electrode and an electrolyte capable of transporting a lithium ion, characterized in that the positive electrode contains a substance capable of reversibly carrying a lithium ion and/or an anion as a positive active material, the negative electrode contains a substance capable of reversibly carrying a lithium ion as a negative active material, in that the positive and the negative electrodes have an electrode substrate having an electrode collector having a through hole penetrating from its surface to its back face and an electroconducting layer made of an electroconducting material formed on the collector, and a positive active material layer or a negative active material layer formed on the electrode substrate, and in that the negative electrode carries lithium electrochemically. The above organic electrolyte capacitor has an electrode collector having a through hole penetrating from its surface to its back face and an electrode formed on the electrode collector, is less susceptible to the exfoliation or fall of an electrode material formed on the through hole of the electrode collector, and exhibits high energy density and high output density.

(57) 要約: 表裏面を貫通する孔を備えた電極集電体上に電極を形成してなる有機電解質キャパシタにおいて、電極集電体の貫通孔上に形成された電極材料が脱落しにくい、高エネルギー密度、高出力密度の有機電解質キャパシタを提供する。正極、負極、並びに、リチウムイオンを移送可能な電解質を備えた有機電解質キャパシタであって、前記正極が、正極活物質としてリチウムイオン及び/又はアニオンを可逆的に担持可能な物質を含有するとともに、前記負極が負極活物質としてリチウムイオンを可逆的に担持可能な物質を含有し、前記正極及び負極は、表裏面を貫通する貫通孔を備えた電極集電体上に導電性材料による導電層を具備する電極基板上に、正極活物質層または負極活物質層を具備する電極であり、負極にリチウムを電気化学的に担持させていることを特徴とする有機電解質キャパシタ。

WO 2004/097867 A2

明 細 書

有機電解質キャパシタ

技術分野

本発明は、エネルギー密度が高く、かつ、パワー密度も高い有機電解質キャパシタ、蓄電装置、及びこれらに用いる電極集電体に関する。詳細には、表裏面を貫通する孔を備えた電極集電体上に導電性材料による導電層を形成し、その上に正極、または負極活性物質層を形成する電極を用いる高エネルギー密度、高パワー密度のリチウムイオンの移動を伴う有機電解質キャパシタに関する。

背景技術

近年、導電性高分子、遷移金属酸化物等を正極とし、負極にリチウム金属あるいはリチウム合金を用いた二次電池が、そのエネルギー密度が高いことから、Ni-Cd電池、鉛電池に代わる電池として提案されている。しかしながら、これらの二次電池は、繰り返し充放電を行うと、正極あるいは負極の劣化による容量低下が大きく、実用には問題が残されている。特に、負極の劣化は、デントライトと呼ばれる針状のリチウム結晶の生成を伴い、充放電の繰り返しにより終局的にはデントライトがセパレータを貫通し、電池内部でショートを引き起こし、場合によっては電池が破裂する等、安全面においても問題が生じることがあった。

そこで、上記の問題点を解決すべく、グラファイト等の炭素材料を負極に用い、正極に LiCoO_2 等のリチウム含有金属酸化物を用いた電池が提案されている。この電池は、電池組立後、充電することにより正極のリチウム含有金属酸化物から負極にリチウムを供給し、更に放電では負極リチウムを正極に戻すという、いわゆるロッキングチェア型電池であり、負極に金属リチウムを使用せずリチウムイオンのみが充放電に関与することから、リチウムイオン二次電池と呼ばれ、金属リチウムを用いるリチウム電池とは区別されている。この電池は、高電圧及び高容量を有することを特長としている。

近年、環境問題がクローズアップされる中、太陽光発電や風力発電によるクリーンエネルギーの貯蔵システムや、電力の負荷平準化を目的とした分散型電源、あるいはガソ

リン車にかわる電気自動車用あるいはハイブリッド電気自動車用の電源(メイン電源と補助電源)の開発が盛んに行われている。また、自動車の電装設備の電源としては、これまで鉛電池が用いられていたが、最近ではパワーウィンドーやIT関連機器の搭載などが充実してきたこともあり、これらの用途においてもエネルギー密度、出力密度の高い新しい電源が求められるようになってきている。

こうした蓄電装置あるいは駆動電源としては、上述のリチウムイオン二次電池や電気二重層キャパシタが注目されている。しかしながら、リチウムイオン電池はエネルギー密度は高いものの出力特性、安全性やサイクル寿命には問題を残している。一方、電気二重層キャパシタは、ICやLSIのメモリーバックアップ用電源として広く利用されている電子部品であり、一充電当たりの放電容量は電池に比べて小さいものの、瞬時の充放電特性に優れ、数万サイクル以上の充放電にも耐えるという、リチウムイオン電池やニッケル水素電池にはない高い出力特性とメンテナンスフリー性を備えている。電気二重層キャパシタはこうした利点を有しているが、一般的な電気二重層キャパシタのエネルギー密度は $3 \sim 4 \text{ Wh/l}$ 程度で、リチウムイオン電池に比べて二桁程度小さいため、電気自動車用途などの高エネルギー密度が要求される駆動電源としては、未だ実用化レベルに到達していないのが現状である。電気自動車用途を考えた場合、実用化には $6 \sim 10 \text{ Wh/l}$ 、普及させるには 20 Wh/l のエネルギー密度が必要であるといわれている。

こうした高エネルギー密度、高出力特性を要する用途に対応する蓄電装置としては、リチウムイオンの移動を伴う有機電解質蓄電装置として、特願平1.0-5.3 1-8-1.1に正極集電体及び負極集電体がそれぞれ表裏に貫通する孔を備え、負極活物質がリチウムを可逆的に担持可能であり、負極由来のリチウムが負極あるいは正極と対向して配置されたリチウムと電気化学的接触により担持される有機電解質電池が提案されている。

該発明においては、電極集電体に表裏面を貫通する孔を設けることにより、リチウムイオンが電極集電体に遮断されることなく電極の表裏間を移動できるため、積層枚数の多いセル構成の蓄電装置においても、当該貫通孔を通じて、リチウム近傍に配置された負極だけでなくリチウムから離れて配置された負極にもリチウムを電気化学的に担持させることが可能となる。また、当該貫通孔を通じてリチウムイオンが自由に各極間を移動できるため、充放電がスムーズに進行する。

当該方法において、電極は、電極集電体上に、リチウムを可逆的に担持可能な電極活物質をバインダー樹脂と混合してコーティングすることにより形成される。しかし、例えばエキスパンドメタルのように表裏面を貫通する孔を備えた電極集電体は同じ厚みの無孔金属箔に比較して引張り強度が低いため、実機での電極活物質層の塗工を考慮した場合、厚い集電体を用いる必要があることから、電極を薄くして出力密度を向上させることが困難であった。また、集電体の貫通孔があいたままで電極活物質層を塗工すると、電極材料が貫通孔を通過してしまうため均一なコーティングがしにくく、電極集電体の貫通孔やエッジ部（電極集電体の端部）に形成された電極が脱落を起こし易く、均質性に優れた電極の製造が困難で、電池の内部短絡を引き起こし、蓄電装置の信頼性、耐久性も低下させる要因となっていた。

したがって、本発明の目的は、工業的生産が可能で、導電性が高くかつ高強度で均一性に優れた電極を用いて、高エネルギー密度、高出力、低抵抗のリチウムイオンの移動を伴う有機電解質キャパシタを提供することにある。

発明の開示

本発明者等は前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、電極集電体として、表裏面を貫通する貫通孔を備えた電極集電体上に、導電性材料による導電層を形成し、好ましくは、電極集電体の貫通孔の少なくとも一部を予め閉塞した後、その上に正極活物質層、または負極活物質層を形成してなる電極を用いることにより、電極の導電性の向上を図り、内部抵抗が低くかつリチウムイオンの移動が容易で出力密度の高い高性能な有機電解質キャパシタを得ることができることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は以下の通りである。

〔１〕 正極、負極、並びに、リチウムイオンを移送可能な電解質を備えた有機電解質キャパシタであって、

前記正極が、正極活物質としてリチウムイオン及び／又はアニオンを可逆的に担持可能な物質を含有するとともに、前記負極が負極活物質としてリチウムイオンを可逆的に担持可能な物質を含有し、

前記正極及び負極は、表裏面を貫通する貫通孔を備えた電極集電体上に導電性材料による導電層を具備する電極基板上に、正極活物質層または負極活物質層を具備する電極

であり、前記負極にリチウムを電気化学的に担持させていることを特徴とする有機電解質キャパシタ。

〔2〕 前記電極基板は、無孔金属箔の片面に、導電性材料からなる多数の貫通孔を有する第1の導電層を形成し、もう片面に導電性材料からなる無孔または貫通孔を有する第2の導電層を形成して三層構造の積層体を形成した後、前記積層体をエッチングすることにより前記無孔金属箔に貫通孔を形成した電極基板であることを特徴とする〔1〕記載の有機電解質キャパシタ。

〔3〕 前記電極集電体の貫通孔の80%以上が、前記導電性材料により、閉塞されていることを特徴とする、〔1〕または〔2〕記載の有機電解質キャパシタ。

〔4〕 前記電極集電体が、銅またはアルミニウムのどちらかを主成分とする電極集電体であることを特徴とする〔1〕～〔3〕のいずれかひとつに記載の有機電解質キャパシタ。

〔5〕 前記導電層が、導電材及び非水系バインダーを含む導電性材料からなり、前記正極活物質層が、正極活物質及び水系バインダーを含み、前記負極活物質層が、負極活物質及び水系バインダーを含むことを特徴とする〔1〕～〔4〕のいずれかひとつに記載の有機電解質キャパシタ。

〔6〕 前記電解質がリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液であることを特徴とする、〔1〕～〔5〕のいずれかひとつに記載の有機電解質キャパシタ。

〔7〕 前記負極活物質の単位重量当たりの静電容量が、正極活物質の単位重量当たりの静電容量の3倍以上であり、かつ、正極活物質重量が負極活物質重量よりも大きいことを特徴とする、〔1〕～〔6〕のいずれかひとつに記載の有機電解質キャパシタ。

〔8〕 前記正極及び負極からなる電極対を捲回することにより構成されていることを特徴とする〔1〕～〔7〕のいずれかひとつに記載の有機電解質キャパシタ。

〔9〕 前記正極及び負極からなる電極対を積層することにより構成されていることを特徴とする、〔1〕～〔7〕のいずれかひとつに記載の有機電解質キャパシタ。

〔10〕 前記負極活物質が、芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって、水素原子／炭素原子の原子比が0.50～0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体であることを特徴とする、〔1〕～〔9〕のいずれかひとつに記載の有機電解質キャパシタ。

〔1 1〕 前記正極活物質が、メソポアカーボンであることを特徴とする〔1〕～〔1 0〕のいずれかひとつに記載の有機電解質キャパシタ。

〔1 2〕 前記電極集電体が、厚さ10～39 μm 、気孔率10～90%であることを特徴とする〔1〕～〔1 1〕のいずれかひとつに記載の有機電解質キャパシタ。

〔1 3〕 前記正極における導電層の厚さが片面で1～20 μm 、正極活物質層の厚さが片面で50～175 μm であり、正極全体の厚さが110～360 μm であり、かつ、前記負極における導電層の厚さが片面で1～20 μm 、負極活物質層の厚さが片面で15～100 μm であり、負極全体の厚さが40～210 μm である〔1〕～〔1 2〕のいずれかひとつに記載の有機電解質キャパシタ。

〔1 4〕 〔1〕～〔1 3〕のいずれかひとつに記載の有機電解質キャパシタを装備した電気機器。

〔1 5〕 電極活物質及びバインダーを含有する電極材料を塗付することにより電極を形成するための電極基板であって、表裏面を貫通する貫通孔を備えた電極集電体の少なくとも片面に導電性材料からなる導電層を具備することを特徴とする電極基板。

〔1 5'〕 電極活物質及びバインダーを含有する電極材料を塗付することにより電極を形成するための電極基板であって、表裏面を貫通する貫通孔を備えた電極集電体の貫通孔の少なくとも一部を導電性材料により閉塞したことを特徴とする電極基板。

〔1 5''〕 電極活物質及びバインダーを含有する電極材料を塗付することにより電極を形成するための電極基板であって、表裏面を貫通する貫通孔を備えた電極集電体の少なくとも片面に導電性材料を塗布したことを特徴とする電極基板。

〔1 6〕 正極、負極、並びに、リチウムイオンを移送可能な電解質を備えた蓄電装置であって、

前記正極が、正極活物質としてリチウムイオン及び／又はアニオンを可逆的に担持可能な物質を含有するとともに、前記負極が負極活物質としてリチウムイオンを可逆的に担持可能な物質を含有し、前記正極及び負極は、表裏面を貫通する貫通孔を備えた電極集電体上に導電性材料による導電層を具備し、

その上に正極活物質層または負極活物質層を具備する電極であることを特徴とする蓄電装置。

〔1 6'〕 正極、負極、並びに、リチウムイオンを移送可能な電解質を備えた蓄電装

置であって、前記正極が、正極活物質としてリチウムイオン及び／又はアニオンを可逆的に担持可能な物質を含有するとともに、

前記負極が負極活物質としてリチウムイオンを可逆的に担持可能な物質を含有し、前記正極及び負極は、表裏面を貫通する貫通孔を備えた電極集電体の貫通孔の少なくとも一部を導電性材料により閉塞し、その上に正極活物質層または負極活物質層を具備する電極であることを特徴とする蓄電装置。

〔16''〕 正極、負極、並びに、リチウムイオンを移送可能な電解質を備えた蓄電装置であって、前記正極が、正極活物質としてリチウムイオン及び／又はアニオンを可逆的に担持可能な物質を含有するとともに、前記負極が負極活物質としてリチウムイオンを可逆的に担持可能な物質を含有し、前記正極及び負極は、表裏面を貫通する貫通孔を備えた電極集電体の少なくとも片面に導電性材料を塗布し、その上に正極活物質層または負極活物質層を具備する電極であることを特徴とする蓄電装置。

図面の簡単な説明

第1図は、実施の形態1を示す斜視図である。

第2図は、実施の形態1を示す平面図である。

第3図は、第2図のI-I'断面図である。

第4図は、第2図のII-II'断面図である。

第5図は、電極形成後の電極集電体の一例を示す拡大平面図である。

第6図は、第5図のI-I'断面図である。

第7図は、電極集電体の一例を示す拡大平面図であり、(a)エキスパンドメタル、(b)金属網、(c)～(e)パンチングメタルである。

第8図は、電極形成後の電極集電体の他の一例を示す拡大断面図である。

第9図は、電極形成後の電極集電体の他の一例を示す拡大断面図である。

第10図は、三極積層ユニットの層構成の第1の例を示す断面図である。

第11図は、三極積層ユニットの層構成の第2の例を示す断面図である。

第12図は、三極積層ユニットの層構成の第3の例を示す断面図である。

第13図は、実施の形態2を示す平面図である。

第14図は、第13図のI-I'断面図である。

第15図は、最外周にリチウム極7を配置した巻き込み型構造を有するキャパシタの断面図である。

第16図は、電極積層ユニットの一例を示す展開斜視図である。

第17図は、電極積層ユニットの一例を示す展開斜視図である。

第18図は、従来技術における電極形成後の電極集電体を示す拡大平面図である。

第19図は、第18図のI-I'断面図である。

また、各図において付された符号の内容は、次の如くである。

1は、正極活物質層を示す。2は、負極活物質層を示す。

1aは、正極集電体を示す。

2aは、負極集電体を示す。

1bは、導電性材料（正極）を示す。

2bは、導電性材料（負極）を示す。

1cは、正極端子を示す。

2cは、負極端子を示す。

3は、セパレータを示す。

4は、ラミネートフィルムを示す。

5は、ラミネートフィルム（深絞り）を示す。

6は、電極積層ユニットを示す。

7は、リチウム極を示す。

7'は、リチウム極集電体を示す。

8は、三極積層ユニットを示す。

9a、及び9bは、導線を示す。

10は、電極巻回ユニットを示す。

Aは、正極端子と外装フィルムの熱融着部を示す。

Bは、負極端子と外装フィルムの熱融着部を示す。

Cは、外装フィルムの熱融着部を示す。

Dは、電極が脱落した貫通孔を示す。

A'は、正極集電体の端子溶接部と正極端子の溶接部を示す。

B'は、負極集電体（リチウム極集電体）の端子溶接部と負極端子の溶接部を示す。

発明の実施の形態

本発明の有機電解質キャパシタは、正極、負極、並びに、リチウムイオンを移送可能な電解質を備え、正極が、正極活物質としてリチウムイオン及び／又はアニオンを可逆的に担持可能な物質を含有するとともに、負極が負極活物質としてリチウムイオンを可逆的に担持可能な物質を含有し、前記正極及び負極は、表裏面を貫通する貫通孔を備えた電極集電体上に導電性材料による導電層を具備する電極基板上に正極活物質層または負極活物質層を設けた電極であり、負極にリチウムを電気化学的に担持させていることを特徴とする有機電解質キャパシタである。

本発明においては、正極集電体、負極集電体の貫通孔の少なくとも一部を導電性材料により予め閉塞させた電極基板を用い、その上に正極または負極活物質層を形成して、正極または負極とすることが好ましい。

まず、本発明の有機電解質キャパシタの内部構造から説明する。第1図は、外装容器としてラミネートフィルムを用いた場合の一例として、本発明の有機電解質キャパシタの内部構造を示す斜視図である。第1図においては、有機電解質キャパシタの内部構造は実線で、有機電解質キャパシタの外装容器は破線で記載してある。第2図は第1図の平面図であり、第3図は第2図のI-I'断面図であり、第4図は第2図のII-II'断面図である。

第1図に示す本発明の有機電解質キャパシタは、ラミネートフィルム4、5の内部に正極、負極、リチウム極7及びセパレータ3を積層した三極積層ユニットを設置し、リチウムイオンを移送可能な電解液を注液した後に2枚のラミネートフィルム4、5を熱融着等により封止した構成となっている。本発明において、電極（正極、負極）は、表裏面を貫通する孔を備えた電極集電体（正極集電体1a、負極集電体2a）上に、導電性材料による導電層（正極導電層1b、負極導電層2b）を具備し（第1図では導電層を図示せず）、その上に電極活物質層（正極活物質層1、負極活物質層2）を具備する。「正極」とは放電の際に電流が流出し、充電の際に電流が流入する側の極、「負極」とは放電の際に電流が流入し、充電の際に電流が流出する側の極を意味する。

第1図に示すように、正極と負極とは、互いに直接接しないようセパレータ3を介し積層され、電極積層ユニット6を形成している。電極積層ユニット6の上部には、リチ

ウム極集電体 7 a の片面にリチウム金属を圧着して貼り付けたリチウム極 7 がセパレータ 3 を介して設置され、三極積層ユニットを形成している。

本発明においては、電極集電体（正極集電体 1 a、負極集電体 2 a）及びリチウム極集電体 7 a は、それぞれが表裏面を貫通する孔（第 1 図では貫通孔を図示せず）を備えており、当該貫通孔は導電性材料により閉塞されても、その導電性材料により閉塞された状態の貫通孔を通してリチウムイオンが自由に各極間を移動できる。

第 5 図に、電極活物質層が形成された電極基板（電極集電体＋導電層）の拡大平面図を示す。第 5 図は、電極集電体としてエキスパンドメタルを用いた例であり、点線で囲まれた六角形部分が貫通孔である。第 6 図に第 5 図の I－I' 断面図を示す。第 6 図に示すように、エキスパンドメタル（正極集電体 1 a、負極集電体 2 a）の貫通孔は、導電性材料 1 b、2 b によって閉塞されており、正極活物質層 1 及び負極活物質層 2 は、この貫通孔を塞がれたエキスパンドメタル上の導電層の上に形成される。

第 18 図に従来の有機電解質キャパシタに用いられていた電極形成後の電極集電体の拡大平面図を示し、第 19 図に第 18 図の I－I' 断面図を示す。第 19 図に示すように、従来は、正極集電体 1 a、負極集電体 2 a（ここではエキスパンドメタル）の貫通孔を閉塞することなく電極集電体上に、正極活物質層 1、負極活物質層 2 を直接形成していた。

しかし、例えばエキスパンドメタルのように表裏面を貫通する孔を備えた電極集電体は、同じ厚みの金属箔に比較して引張り強度が低いため、実機での電極活物質層の塗工を考慮した場合、厚い電極集電体を用いる必要があることから、電極を薄くすることが困難であった。また、電極集電体の貫通孔があいたままで電極活物質層を塗工すると、電極材料が貫通孔を通過してしまうため均一なコーティングがしにくく、また、電極集電体の貫通孔上に形成された電極活物質層の脱落も起こりやすいことから（第 18 図の白抜きの部分及び第 19 図の D に示す部分）、キャパシタの内部短絡を引き起こし、キャパシタの信頼性を低減させる要因ともなっていた。

本発明によれば、正極活物質層 1、負極活物質層 2 を形成する前に、正極集電体 1 a、負極集電体 2 a 上に導電性材料 1 b、2 b により導電層を形成している。更に、貫通孔の少なくとも一部を、導電性材料 1 b、2 b により予め閉塞させることが好ましく、これにより、貫通孔上にも容易に電極活物質層を容易に形成することが可能となる。リチ

ウムイオンは当該導電性材料 1 b、2 b を透過して移動できるため、貫通孔を導電性材料により塞いでもリチウムイオンの移動が遮られることはない。貫通孔を有する電極集電体上に導電性材料により導電層を形成していること、更に好ましくは、貫通孔の少なくとも一部を導電性材料により閉塞することにより、電極基板の引張り強度が向上するため、実機での電極活物質層の塗工において、表裏面を貫通する貫通孔を備えた厚さが 10 ~ 40 μm 、気孔率が 10 ~ 90 % の薄い電極集電体の使用が可能となり、薄い電極の作製が可能となるのである。更に貫通孔上に形成された電極活物質層が安定に保持されることにより、電極の電導度が向上し、電極活物質層が脱落して電池の内部短絡を引き起こすといった問題も解消できる。このように、本発明によれば、リチウムイオンの移動性を確保したまま、従来技術の問題点を容易に解決することができる。

電池組立て時、電解液を注入すると、すべての負極 2 とリチウム極 7 が電気化学的に接触し、リチウム極 7 から電解液中に溶出したリチウムイオンは、リチウム極集電体 7 a、正極集電体 1 a、負極集電体 2 a の貫通孔を通じてスムーズにすべての負極 2 に担持される。

第 3 図において、電極積層ユニット 6 は、各 4 層の正極活物質層 1 及び負極活物質層 2 を有するが、電極積層ユニットの構造は特に限定されず、少なくとも 1 層の正極及び負極を備えていれば、正極、負極の層数に特に限定はない。

リチウム極 7 は、電極積層ユニット 6 の上部に配置され、三極積層ユニット 8 を形成しているが、リチウム極 7 の位置、層数、形状はこれに限定されない。ただし、スムーズにリチウムを担持するためには、リチウム極 7 を負極あるいは正極に対向させて配置することが好ましい。例えば、負極上に直接リチウム極 7 を貼り付けてもよい。リチウム極 7 を直接負極上に貼り付けた場合、隣接する負極活物質層 2 には直接リチウムが担持されるが、それ以外の隣接していない負極活物質層 2 には少なくとも 1 層以上の電極集電体を貫通してリチウムが担持されることになる。

リチウム極 7 は、負極にリチウムイオンを供給するために設けられている。したがって、目的とする負極の静電容量が得られるだけの量があればよい。

リチウム極 7 はリチウムイオンを放出して、序々に減少していく。このため、リチウム極集電体 7 a として、ステンレスメッシュ等の導電性多孔体を用い、リチウム極 7 の少なくとも一部をリチウム極集電体の気孔部に充填して配置することが好ましい。これ

により、リチウム極 7 から電極へとリチウムが担持されても、リチウム極の消失による電極間に生じる隙間が少なくなり、リチウムが電極活物質にスムーズに担持されることとなる。

第 1 図に示す本発明の有機電解質キャパシタでは、正極、負極、リチウム極 7 がそれぞれ直接接触しないよう、各極の間にはセパレータ 3 が設けられている。セル内部にはリチウムイオンを移送可能な電解質が充填されており、各極を隔てるセパレータ 3 にも電解質が含浸されている。電解質は、通常溶媒に溶かして液状で用いられ、セパレータ 3 にも含浸されるが、セパレータ 3 を用いない場合等では、正極、負極をそれぞれ直接接触させないため、また、電解質の漏液を防止するため、電解質をゲル状または固体状にして用いることもできる。

第 2 図に示すように、各正極集電体 1 a は端子接続部 A' となる引き出し部を有しており、各正極集電体 1 a の端子溶接部 A' (2 枚) と正極端子 1 c とは溶接されている。また、各負極集電体 2 a 及びリチウム極集電体 7 a は、端子接続部 B' となる引き出し部を有しており、各負極集電体 2 a の端子溶接部 B' (3 枚) とリチウム極集電体 7 a の端子溶接部 B' (1 枚) を束ねて、負極端子 2 c に溶接されている。

ラミネートフィルム 4 及び 5 の封止は正極端子 1 c、負極端子 2 c を挟み込んだ状態で行われ、正極端子 1 c 及び負極端子 2 c は、ラミネートフィルム 4、5 にそれぞれ第 2 図に示す熱融着部 A、B にて熱融着されている。すなわち、第 2 図の例では、有機電解質キャパシタは、ラミネートフィルム 4、5 と各端子との熱融着部 A、B、及び、ラミネートフィルム 4 と 5 との熱融着部 C にて封止されている。従って、ラミネートフィルム 4 と 5 の間から電池の外部へ正極端子 1 c、負極端子 2 c が出ており、正極活物質層 1 は正極端子 1 c を通じて、負極活物質層 2 及びリチウム極 7 は負極端子 2 c を通じてそれぞれ外部回路と接続可能な状態となっている。

正極端子 1 c 及び負極端子 2 c の形状、サイズは特に限定されないが、限られたセル容積内において充分気密性がとれる範囲で、できるだけ厚く、巾が広い方が端子の抵抗が小さくなり好ましい。各端子の形状、サイズは目的とするセルの特性に応じて適宜選定することが好適である。

以下、本発明の有機電解質キャパシタについて下記の順に詳細に説明する。

〔A〕電極基板

WO 2004/097867

(A-1) 正極集電体及び負極集電体

(A-2) 導電性材料

(A-3) 電極基板の製造方法

[B] 負極

[C] 正極

[D] リチウム極

[E] 電解質

[F] 外装容器

[G] 有機電解質キャパシタの原理

[H] 内部構造の具体例

[I] 有機電解質キャパシタの製造方法

[A] 電極基板

電極基板は、電極活物質及びバインダーを含有する電極材料を塗布することにより電極を形成するための支持体であって、表裏面を貫通する貫通孔を備えた電極集電体の少なくとも片面に導電性材料からなる導電層を具備する。

本発明では、正極集電体及び負極集電体は、それぞれに表裏面を貫通する孔を備えており、電極集電体（正極集電体、負極集電体）上には導電層が形成されており、好ましくは当該貫通孔の少なくとも一部を、正極活物質層 1、負極活物質層 2 を形成する前に、正極材料、負極材料とは異なる導電性材料によって閉塞させる。

本発明の有機電解質キャパシタにおいて、正極活物質層 1、負極活物質層 2 は、粉末状、粒状、短繊維状等の成形しやすい形状にある電極活物質（正極活物質、負極活物質）をバインダー樹脂と溶剤とで混合した電極材料（正極材料、負極材料）を、電極集電体 1 a、2 a 上に導電層をコーティングした電極基板上に、塗工し乾燥することにより形成することが好ましい。この電極材料中の固形分重量に占める電極活物質の含有量が高いほど、有機電解質キャパシタの容量が大きくなるので好ましいが、貫通孔を有する集電体上に保持できる物性（例えば粘度やチクソトロピー性）となるように塗料物性を調整すると活物質の能力を最大限生かすのは困難になるという問題があった。

第 18 図に従来の有機電解質キャパシタに用いられていた電極形成後の電極集電体

の拡大平面図を示す。従来は、電極集電体 1 a、2 a の貫通孔を塞ぐことなく、直接電極集電体 1 a、2 a 上に正極活物質層 1、負極活物質層 2 を形成していたため、電極集電体の貫通孔、特にエッジ（電極集電体の端部）に形成された電極活物質層は脱落を起こしやすく、電池の内部短絡を引き起こす要因となっていた。一方、電極活物質層 1、2 が脱落しないよう、電極材料中におけるバインダー樹脂の含有量を高めすぎると、有機電解質キャパシタの容量及び特性が低下するという問題がある。

本発明は、電極集電体 1 a、2 a に導電層 1 b、2 b を形成することにより、より好ましくは、電極活物質層 1、2 を形成する前に、当該電極集電体 1 a、2 a の貫通孔の少なくとも一部を、脱落しにくい導電性材料を用いて閉塞することにより、電極の生産性を向上させるとともに、電極活物質層の脱落によるキャパシタの信頼性低下の問題を解決し、更には、電極集電体を含む電極の厚さを薄くして、高エネルギー密度、高出力密度を実現するものである。

（A-1）正極集電体及び負極集電体

正極集電体及び負極集電体としては、表裏面を貫通する孔を備えているものを用いる。表裏面を貫通する孔を備えた正極集電体及び負極集電体としては、例えばエキスパンドメタル、パンチングメタル、金属網、発泡体など予め表裏面を貫通する孔を備えたもの、あるいはエッチングにより後から貫通孔を付与した多孔質箔等を挙げることができる。

また、電極集電体の材質としては、一般に有機電解質電池などの用途で提案されている種々の材質を用いることができ、正極集電体にはアルミニウム、ステンレス等、負極集電体にはステンレス、銅、ニッケル等をそれぞれ好適に用いることができる。

本発明に用いる電極集電体の厚みは、通常、 $10 \sim 39 \mu\text{m}$ 程度であるが、好ましくは、 $10 \sim 35 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $10 \sim 25 \mu\text{m}$ である。電極集電体が厚過ぎると電極全体が厚くなり過ぎ、電極全体に占める電極活物質量が低下するので、有機電解質キャパシタの重量当たりあるいは体積当たりのエネルギー密度やパワー密度が低下して好ましくない。また、電極材料塗工時の作業性が低下することも欠点となる。また、電極集電体が薄過ぎると電極強度が低下するため電極材料塗工時に電極集電体が切れたり、皺が発生したりして均一で信頼性の高い電極の作製が困難になるので、好ましくない。

電極集電体の厚さは、正極、負極とも同じ厚さでもよいが、材質が異なる場合、比重

の重い方を薄くする方がセル容積当たりの重量を低減する上での効果大きい。本発明において、正極集電体としてアルミニウム、負極集電体として銅を用いた場合、負極集電体を正極集電体より薄くすることが、より好ましい。

電極集電体の貫通孔の形態、数等は、後述する電解液中のリチウムイオンが電極集電体に遮断されることなく電極の表裏間を移動できるように、また、導電性材料によって閉塞し易いように、適宜設定することができる。

この電極集電体の気孔率は、 $\{1 - (\text{集電体重量} / \text{集電体真比重}) / (\text{集電体見かけ体積})\}$ の比を百分率に換算して得られるものと定義する。本発明用いる電極集電体の気孔率は、通常、10～90%、好ましくは10～79%、より好ましくは20～60%、さらに好ましくは30～50%、最も好ましくは、35～45%である。

電極集電体の気孔率が高い場合には、負極にリチウムを担持させるのに要する時間が短く、リチウムの担持むらも生じにくい、集電体の強度は低下し、皺や切れが発生しやすい。また、貫通孔に導電性材料を保持させることが困難となり、導電性材料の脱落、電極の切れ等により、電極製造歩留まりが低下する等の問題が生じる。

一方、気孔率が低い場合には、負極にリチウムを担持させるのに要する時間が長くなり生産効率の低下及びセル特性のバラツキ増大などの問題が発生するが、集電体の強度は高くなり、活物質の脱落も起こりにくいため電極歩留まりは高くなる。電極集電体の気孔率や孔径は、電池の構造（積層タイプや捲回タイプなど）や生産性を考慮し、上述の範囲で適宜選定することが望ましい。

第7図に、電極集電体の一例を示す。第7図(a)は、気孔率38%のエキスパンドメタル、第7図(b)は気孔率37%の金属網、第7図(c)は気孔率34%パンチングメタルの例である。第7図(c)の例では、電極集電体の貫通孔は丸状であるが、貫通孔の形状はこれに限定されるものではなく、例えば、第7図(d)に示す四角状（気孔率45%）、第7図(e)に示す十文字状（気孔率35%）等、適宜設定できる。電極集電体の各貫通孔の面積は、導電性材料によって閉塞し易いように設定することが好ましく、貫通孔1つあたりの面積は、好ましくは15mm²以下、さらに好ましくは10mm²以下、最も好ましくは、5mm²以下である。

(A-2) 導電性材料

本発明においては、電極集電体の孔を塞ぐ導電性材料としては、①正極活物質層、負

極活物質層とは異なる導電性材料であり、②正極活物質層、負極活物質層を直接正極集電体または負極集電体上に形成した場合と比較して、貫通孔から脱落しにくく、③リチウムイオンが当該導電性材料中を透過して移動できるという3つの条件を満たす材料であればよく、その他は特に限定するものではない。

本発明では、正極集電体の導電性材料としては、正極活物質層とは異なる導電性材料を用いる。本発明において、「正極活物質層とは異なる導電性材料」とは、正極活物質層の組成と異なる組成の導電性材料を意味する。したがって、正極活物質層に含まれる正極活物質、導電材、バインダー樹脂と同じ物質を含んでいても、その組成比が正極活物質層と異なり、かつ、正極活物質層と比較して貫通孔から脱落しにくく、リチウムイオンが当該導電性材料中を透過して移動できる限り、正極集電体の導電性材料として用いることができる。なおここでいう組成とは、電極集電体上に形成した後の導電性材料の組成及び正極活物質層の組成を意味し、電極集電体上に形成する前の組成（例えば、コーティングに適した濃度にするため、導電性材料に溶媒を加えた状態での組成）を指すものではない。正極活物質層と比較して貫通孔から脱落しにくくするためには、正極活物質層と比較してバインダー樹脂の含有量の多い導電性材料を用いることが好ましい。

また、本発明では、負極集電体の導電性材料として、負極活物質層とは異なる導電性材料を用いる。本発明において、「負極活物質層とは異なる導電性材料」とは、負極活物質層の組成と異なる組成の導電性材料を意味する。したがって、負極活物質層に含まれる負極活物質、導電材、バインダー樹脂と同じ物質を含んでいても、その組成比が負極活物質層と異なり、かつ、負極活物質層と比較して貫通孔から脱落しにくく、リチウムイオンが当該導電性材料中を透過して移動できる限りは、負極集電体の導電性材料として用いることができる。なおここでいう組成とは、電極集電体上に形成した後の導電性材料の組成及び負極活物質層の組成を意味し、電極集電体上に形成する前の組成を指すものではない。負極活物質層と比較して貫通孔から脱落しにくくするためには、負極活物質層と比較してバインダー樹脂の含有量の多い導電性材料を用いることが好ましい。

このような導電性材料は、主として導電材とバインダー樹脂とからなる。導電材、バインダー樹脂の種類、組成等は、上記①～③の要件を満たすよう適宜設定することがで

きる。

このような導電性材料に用いる導電材としては、例えば、後述の負極活物質として使用可能である天然黒鉛または人造黒鉛などのグラファイト、コークス系、ピッチ系、樹脂系、植物系などの種々の炭素材料、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック類、ポリアセン系物質、錫酸化物、珪素酸化物等を例示できる。また、金属ニッケル等の金属粉末を用いてもよい。このうち、特に好ましい導電材としては、グラファイトやアセチレンブラック、ケッチェンブラック等を挙げることができる。

また、導電性材料に用いるバインダー樹脂としては、例えば、後述の有機系電解液に不溶のものであればよく、水を分散媒もしくは溶剤として用いる水系樹脂あるいは、アルコールやN-メチルピロリドン等の有機溶剤を分散媒もしくは溶剤として用いる非水系樹脂を用いることができる。例えばSBR等のゴム系バインダー樹脂、カルボキシメチルセルロース系樹脂などは水系樹脂であり、フェノール樹脂やメラミン樹脂は組成により水系樹脂としても非水系樹脂としても用いることができる。

また、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレン樹脂などは、エマルジョン化することにより、水系樹脂として用いることができる。一方、ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素系樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド・イミド共重合樹脂は非水系樹脂の代表的な例である。をこれらのうちでも、非水系のポリアミドイミド樹脂を用いると、導電性材料が電極集電体に密着し、貫通孔から脱落しにくくなるので、特に好ましい。また、非水系バインダーを用いた導電層の上に後述の水系バインダーを用いた電極活物質層を形成すると、電極活物質層の塗工性、接着性が良好で、均質性、信頼性に優れた電極を得ることができる。

貫通孔から脱落しにくい導電性材料とするためには、正極活物質層、負極活物質層と比較してバインダー樹脂の含有量を高く設定することが好ましいが、バインダー樹脂の含有量が高過ぎると、リチウムイオンが当該導電性材料中を移動しにくくなり、リチウムイオンの担持や充放電に時間がかかりすぎるので好ましくない。導電性材料中のバインダー樹脂含有量の含有量を当該範囲に設定することにより、貫通孔から脱落しにくい導電性材料を得ることができ、かつ、リチウムイオンの移動性を確保でき、本発明の目的を達成できる。

本発明において、電極全体の厚みを薄くして重量当たりまたは体積当たりのエネルギー

一密度、パワー密度を大きくし、かつ、導電性材料による導電層形成と集電体の貫通孔を閉塞させる作用を発現させるためには、導電層の厚さは、通常、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは、 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ である。

(A-3) 電極基板の製造方法

つぎに、電極集電体上に導電層を具備する電極基板を製造する方法について、2つの方法を例に説明する。

第1の方法は、無孔金属箔の片面に、導電性材料からなる多数の貫通孔を有する第1の導電層を形成し、もう片面に導電性材料からなる無孔または貫通孔を有する第2の導電層を形成して三層構造の積層体を形成した後、前記積層体をエッチングすることにより前記無孔金属箔に貫通孔を形成する方法である。

第2の方法は、予め表裏面を貫通する孔を備えた電極集電体（例えばエキスパンドメタル、パンチングメタル、金属網、発泡体など）に公知の塗工法等を用いて、導電層を形成する方法である。

第3の方法は、例えば下記のように実施することができる。即ち、アルミニウム、銅などの無孔金属箔の片面に、例えばグラビア印刷等の手法により多数の孔を有する導電性材料よりなる孔あき導電層を形成し、この無孔金属箔のもう一方の面には、無孔あるいは孔あきの導電層を同様にグラビア印刷等の手法により形成してなる三層構造とし、金属箔のみを溶解するエッチング液を用いてエッチングを施すことにより、無孔金属箔に、孔あき導電層に対応する多数の貫通孔を形成する。この場合、導電性材料よりなる孔あき導電層に用いる材料としては、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、それらを併用したものなどに導電材を混合し、導電性を付与した塗料を用いると、孔の形状、分布などを適宜設計できるので、好適である。

無孔の電極集電体に導電層をコーティングした後、エッチングして得られる貫通孔を有する集電体は、貫通孔形成前に導電層がコーティングされているので、集電体が薄くても強度を保持させることが可能であり、 $39 \mu\text{m}$ 以下でも実用強度を有する孔あき集電体の製造方法として極めて有効である。

第2の方法は、例えば下記のように実施することができる。第2の方法においては、ダイ方式、ディッピング方式、スプレー方式などの塗工法や、グラビア、スクリーン、転写などの印刷法など公知の手法を用いて、電極集電体上に導電層を形成する。好適な

条件設定を行って電極集電体に導電材料を付与することにより貫通孔を当該導電性材料で閉塞することができる。導電材にバインダー樹脂を加えて導電性材料を調整する際、該バインダー樹脂に応じて有機溶媒や水などを添加することにより、導電性材料を各手法に最適な粘度に調製して用いるとよい。

例えば、塗工法を用いる場合、導電材とバインダー樹脂からなる導電性材料を溶媒で適当な濃度に希釈して塗工液を調整し、当該塗工液を貫通孔を有する電極集電体上に塗工してこれを乾燥させることにより、電極集電体の貫通孔を塞ぐことができる。電極集電体の貫通孔を塞ぎやすい濃度は、バインダー樹脂の種類によって異なるが、一般的に、固形分25～35%程度（粘度1000cps程度）とすることが好ましい。導電性材料のコーティングの厚さは平均値で1～20 μm （片面当り）が好ましく、より好ましくは2～10 μm である。導電性材料のコーティングが薄過ぎると貫通孔を塞ぐことができず、厚過ぎると電極全体が厚くなり、電極性能が低下するので好ましくない。

電極集電体の両面に導電性材料をコーティングすると、第6図に示すように、電極集電体1a、2aの貫通孔が導電性材料1b、2bで閉塞されると同時に、電極集電体の表面全体が導電性材料でコーティングされた状態となる。電極集電体の貫通孔はどのような状態で閉塞されていてもよく、例えば、第8図に示すように電極集電体の表面に導電性材料をコーティングした後、電極集電体表面の余分な塗料を拭き取ることにより、電極集電体の貫通孔のみに導電性材料が充填された状態としても良い。また、第9図に示すように、スクリーン印刷法等を利用して、電極集電体の貫通孔を狙って導電性材料を注入することにより、電極集電体の貫通孔を閉塞しても良い。

このように、本発明においては、いかなる方法を用いて電極集電体の貫通孔を閉塞しても構わないが、面積に換算して電極集電体の貫通孔の80%以上が閉塞された状態とすることが好ましく、90%以上が閉塞されていると更に好ましい。

〔B〕負極

本発明の有機電解質キャパシタにおいて、負極は、リチウムを可逆的に担持できる負極活物質を含有する。本発明における負極活物質層2は、負極活物質に、必要に応じて導電材、バインダー樹脂等を加えて成形したものである。

本発明の負極活物質は、リチウムを可逆的に担持できるものであれば特に限定するも

のではなく、例えば天然黒鉛、人造黒鉛などのグラファイト、コークス、ピッチ、熱硬化性樹脂、ヤシ殻や樹木などを出発原料とする種々の炭素材料、炭素繊維、ポリアセン系物質、錫酸化物、珪素酸化物等を用いることができる。

リチウムイオンはそのイオン直径が小さいことから負極活物質としては、上記材料を特定の条件で炭化、加工などの処理を行い、リチウムイオンの移送が効率的に行えるように構造制御されたものが特に好ましい。

なかでもポリアセン系有機半導体(PAS)は、アモルファス構造を有することから、リチウムイオンの挿入・脱離に対して膨潤・収縮といった構造変化がないためサイクル特性に優れ、またリチウムイオンの挿入・脱離に対して等方的な分子構造(高次構造)であるため急速充電、急速放電にも優れた特性を有することから負極活物質として特に好適である。本発明においては負極活物質として、芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって、水素原子/炭素原子の原子比が0.50~0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体を用いることが好ましい。

ここで芳香族系縮合ポリマーとは、芳香族炭化水素化合物とアルデヒド類との縮合物を意味する。芳香族炭化水素化合物としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール等の如き、いわゆるフェノール類を好適に用いることができる。

また、上記芳香族系縮合ポリマーとしては、上記のフェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物の1部をフェノール性水酸基を有さない芳香族炭化水素化合物、例えばキシレン、トルエン、アニリン等で置換した変成芳香族系縮合ポリマー、例えばフェノールとキシレンとホルムアルデヒドとの縮合物を用いることもできる。更に、メラミン、尿素で置換した変成芳香族系ポリマーを用いることもでき、フラン樹脂も好適である。

上記アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラール等のアルデヒドを使用することができ、これらの中でもホルムアルデヒドが好適である。また、フェノールホルムアルデヒド縮合物としては、ノボラック型またはレゾール型あるいはこれらの混合物のいずれであってもよい。

上記不溶不融性基体は、上記芳香族系ポリマーを熱処理することにより得られるものであり、特公平1-44212号公報、特公平3-24024号公報等に記載されているポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体を、好適に用いることができる。

本発明に用いる不溶不融性基体は、X線回折 ($\text{CuK}\alpha$) によれば、メイン・ピークの位置は 2θ で表して 24° 以下に存在し、また該メイン・ピークの他に $41 \sim 46^\circ$ の間にブロードな他のピークが存在するものである。すなわち、上記不溶不融性基体は、芳香族系多環構造が適度に発達したポリアセン系骨格構造を有し、かつアモルファス構造をとると示唆され、リチウムを安定にドーピングすることができることから、本発明の有機電解質キャパシタ用活物質として有用である。

また、上記負極活物質に、必要に応じてアセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛等の炭素系物質や金属粉末等の導電材を適宜加えてもよい。

本発明における負極活物質層は、上記の炭素材料やPAS等の負極活物質を含有し、粉末状、粒状、短繊維状等の成形しやすい形状にある負極活物質をバインダー樹脂で成形したものであることが好ましい。このバインダー樹脂としては、例えば、後述の有機系電解液に不溶のものであればよく、水を分散媒もしくは溶剤として用いる水系樹脂あるいは、アルコールやN-メチルピロリドン等の有機溶剤を分散媒もしくは溶剤として用いる非水系樹脂を用いることができる。例えばSBR等のゴム系バインダー樹脂、カルボキシメチルセルロース系樹脂は水系樹脂であり、フェノール樹脂やメラミン樹脂は組成により水系樹脂としても非水系樹脂としても用いることができる。

また、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレン樹脂などは、エマルジョン化することにより、水系樹脂として用いることができる。一方、ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素系樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド・イミド共重合樹脂は非水系樹脂の代表的な例である。

これらの中でもフッ素系、水系のSBR系樹脂、アクリル系樹脂、非水系のフッ素系樹脂が好ましく、導電性材料が非水系樹脂のバインダーの場合には、水系のSBR系樹脂、アクリル系樹脂のバインダーが特に好ましい。

本発明において、負極活物質層の厚さは、片面で、通常、 $15 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 80 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは、 $25 \sim 50 \mu\text{m}$ である。また、集電体、導電層、電極活物質層を合わせた厚さは、集電体の両面に導電層、電極活物質層を形成した場合で、総計 $40 \sim 210 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $50 \sim 170 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは、 $60 \sim 140 \mu\text{m}$ である。

負極活物質層の厚さは、セルのエネルギー密度を確保できるように正極活物質層との

厚さのバランスで設計されるが、負極活物質層の厚さを薄く出来る程、活物質の有効活用が可能になり、出力密度を向上させることができる。一方、活物質層が薄くなり過ぎると、セルのエネルギー密度が低下してしまうため好ましくなく、工業的生産性も考慮すると、本発明では、上記負極活物質層の厚さを好適に用いることができる。

バインダー樹脂の混合比は、上記負極活物質に対して重量基準で1～20%、好ましくは2～10%、特に好ましくは2～5%である。

〔C〕正極

本発明の有機電解質キャパシタにおいて、正極は、リチウムイオン及び／又は、例えばテトラフルオロボレートのようなアニオンを可逆的に担持できる正極活物質を含有する。

上記正極活物質としては、リチウムイオン及び／又はアニオンを可逆的に担持できるものであれば特には限定されず、例えばコークス、ピッチ、樹脂やヤシ殻、おがくずなどの植物などを出発原料とし、水蒸気、二酸化炭素やKOHなどを用いて賦活した各種活性炭や導電性高分子、ポリアセン系物質、細孔直径2.0～50nmのメソポアが顕著に発達したメソポアカーボン等を用いることができる。

これらの中でも、芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって水素原子／炭素原子の原子比が0.50～0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体を用いると、高容量を得ることができ好ましい。例えば、芳香族系縮合ポリマーの初期縮合物と無機塩、例えば塩化亜鉛を含む溶液を調製し、該溶液を加熱して型内で硬化して得られた硬化体を、非酸化性雰囲気下（真空も含む）中で、350～800℃の温度まで、好ましくは400～750℃の適当な温度まで徐々に加熱し熱処理した後、水あるいは希塩酸等によって十分に洗浄することにより得られる、上記H/Cを有し、かつ600m²/g以上のBET法による

比表面積を有するPASを好適に用いることができる。

また、メソポアカーボンは、通常の活性炭に比較してメソポア領域の細孔が著しく発達していて、分子径の大きいアニオンや溶媒和したリチウムイオンの移動が早くなるため、本発明の高エネルギー密度、高出力を有する有機電解質キャパシタの正極活物質として特に好ましい。

一般に、多孔体の微細孔については、細孔直径0.7 nm未満の細孔をサブミクロポア、細孔直径0.7～2.0 nmの範囲の細孔をミクロポア、細孔直径2.0～50 nmの範囲の細孔をメソポア、細孔直径50 nm以上の細孔をマクロポアと称する。

従来の活性炭の製造方法によれば、主に細孔直径が0.7 nm未満であるミクロポア及び細孔直径が0.7 nm未満であるサブミクロポアの発達した活性炭が製造されるが、細孔直径2.0～50 nmであるメソポアの形成が少なく、メソポアの細孔容積の比率は全体の10%に満たない。そのような通常の活性炭は、分子サイズが2.0 nmより小さい分子の吸着能力には優れているが、有機電解質キャパシタの電解質や電解液として用いられる無機化合物や有機化合物、及びこれらが溶媒和してよりサイズの大きくなった集合体の移動速度を大きくするのは困難な場合が多い。

一方、本発明に用いるメソポアカーボンは、その製法や出発原料を特に限定するものではないが、例えば、PCT/JP99/04541及びPCT/JP00/08575に開示されている細孔直径 $X \pm \alpha$ nm ($3.0 \leq X < 10$, $\alpha = 1.0$: 該細孔直径の分布範囲とする。)の範囲の細孔容積が細孔直径2.0～50 nmの範囲の全メソポア容積の15%以上を占め、好ましくは20～95%、より好ましくは、30～95%を占めるメソポアカーボンを好適にもちいることができる。これらのメソポアカーボンは、例えば、炭素材や炭素前駆物質に鉄、コバルト、ニッケル等の金属または金属化合物を加えて600℃程度以上の高温で熱処理することにより製造することができる。また、水蒸気賦活やガス賦活などの通常の賦活方法と併用して製造してもよい。

本発明における正極活物質層は、上記正極活物質に、必要に応じて導電材、バインダー樹脂等を加えて成形したものであり、導電材、バインダー樹脂の種類、組成等は、適宜設定することができる。

上記導電材としては、例えば活性炭、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック類、黒鉛等の炭素系物質を好適に用いることができる。この導電材の混合比は、上記活物質の電気伝導度、電極形状等により異なるが、活物質に対して2～40%の割合で加えることが好ましい。

このバインダー樹脂としては、例えば、後述の有機系電解液に不溶のものであればよく、水を分散媒もしくは溶剤として用いる水系樹脂あるいは、アルコールやN-メチルピロリドン等の有機溶剤を分散媒もしくは溶剤として用いる非水系樹脂を用いること

ができる。例えばSBR等のゴム系バインダー樹脂、カルボキシメチルセルロース系樹脂は水系樹脂であり、フェノール樹脂やメラミン樹脂は組成により水系樹脂としても非水系樹脂としても用いることができる。また、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレン樹脂などは、エマルジョン化することにより、水系樹脂として用いることができる。一方、ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素系樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド・イミド共重合樹脂は非水系樹脂の代表的な例である。これらの中でもフッ素系、水系のSBR系樹脂、アクリル系樹脂、非水系のフッ素系樹脂が好ましく、導電性材料が非水系樹脂のバインダーの場合には、水系のSBR系樹脂、アクリル系樹脂のバインダーが特に好ましい。

バインダー樹脂の混合比は、上記正極活物質に対して重量基準で1～20%、好ましくは2～10%、特に好ましくは2～5%である。

本発明において、正極活物質層の厚さは、片面で、通常、50～175 μm 、好ましくは60～125 μm 、最も好ましくは、70～100 μm である。また、正極集電体、導電層、正極活物質層を合わせた厚さは、正極集電体の両面に導電層、正極電極層を形成した場合で、総計110～360 μm 、好ましくは、130～260 μm 、最も好ましくは、150～210 μm である。

正極活物質層の厚さは、セルのエネルギー密度を確保できるように負極活物質層との厚さのバランスで設計されるが、正極活物質層の厚さを薄く出来る程、活物質の有効活用が可能になり、出力密度を向上させることができるが、活物質層が薄くなり過ぎると、セルのエネルギー密度が低下してしまうため好ましくなく、工業的生産性も考慮すると、本発明では、上記正極活物質層の厚さを好適に用いることができる。

〔D〕リチウム極

本発明の有機電解質キャパシタにおいては、リチウム供給源として、有機電解質キャパシタ内部に予めリチウム極7を配置する。リチウム極としては、リチウム金属あるいはリチウム-アルミニウム合金のように、少なくともリチウムを含有し、リチウムイオンを供給することのできる物質を用いる。

有機電解質キャパシタ内部に配置させるリチウムの量(リチウム極に含有されるリチウム)は所定の負極の静電容量が得られるだけの量があれば充分であるが、それ以上の

WO 2004/097867

量を配置させた場合はリチウム極 7 から所定量だけ担持させた後、リチウム極 7 を有機電解質キャパシタ内部に残しておいても良い（静電容量の定義については後述する）。ただし、安全性を考慮すれば必要量のみ配置し、全量を負極に担持させた方が好適である。

本発明においては、リチウム極を、導電性多孔体からなるリチウム極集電体上に形成することが好ましいが、リチウム極集電体は用いなくてもよい。ここで、リチウム極集電体となる導電性多孔体としては、ステンレスメッシュ等のリチウムと反応しない金属多孔体を用いることが好ましい。

リチウム極集電体としてステンレスメッシュ等の導電性多孔体を用いる場合、リチウム極の少なくとも一部がリチウム極集電体の気孔部に埋め込まれていることが好ましい。好ましくは、導電性多孔体の気孔部にリチウム極の 80% 以上を充填して配置する。これにより、リチウムが負極に担持された後も、リチウム極の消失によって電極間に生じる隙間が少なくなり、有機電解質キャパシタの信頼性をより確実に保持することができる。

リチウム極を形成したリチウム極集電体は、負極又は正極に対向するように配置することが好ましい。このように配置することで、リチウムを負極にスムーズに担持させることができる。リチウム極を形成したリチウム極集電体は、電極積層ユニットの断面方向に配置し、負極端子とリチウム極端子を短絡させて負極活物質にリチウムを担持させることも可能であるが、この場合負極の幅が長いと電極内での担持むらが大きくなる可能性があるので、セル構成、電極サイズ等を考慮し配置するリチウムの位置を適宜選択しなければならない。

本発明の有機電解質キャパシタにおいては、負極に担持させるリチウム極を特定位置に局所的に配置することにより、セル設計上の自由度及び量産性の向上を可能とするとともに、優れた充放電特性を付与できる。

〔E〕電解質

本発明の有機電解質キャパシタに用いる電解質としては、リチウムイオンを移送可能な電解質を用いる。このような電解質は、通常液状であってセパレータに含浸される。セパレータとしては、電解液あるいは電極活物質等に対して耐久性のある連通気孔を有

する電子伝導性のない多孔体等を用いることができる。また、ゲル状または固体状の電解質を用いることもできるが、この場合はセパレータを用いなくても良く、漏液防止としても効果がある。

リチウムイオンを移送可能な電解質としては、高電圧でも電気分解を起こさず、リチウムイオンが安定に存在できるという観点から、例えば LiI 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 等のリチウム塩を好適に用いることができる。その場合には、リチウムイオン源となる電解質を溶解させる溶媒としては非プロトン性有機溶媒を用いることが好ましい。

この非プロトン性有機溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン、スルホラン等が挙げられる。更に、これら非プロトン性有機溶媒の二種以上を混合した混合液を用いることもできる。

上記の電解質及び溶媒は、充分に脱水された状態で混合され、電解質とするのであるが、電解液中の電解質の濃度は、電解液による内部抵抗を小さくするため少なくとも0.1モル/l以上とすることが好ましく、0.5～1.5モル/lの範囲内とすることが特に更に好ましい。

〔F〕外装容器

本発明の有機電解質キャパシタの外装容器の材質は特に限定されず、一般に電池またはキャパシタに用いられている種々の材質を用いることができ、鉄、アルミニウム等の金属材料、プラスチック材料、あるいはそれらを積層した複合材料等を使用できる。また、外装容器の形状も特に限定されず、円筒型や角型など、用途に応じて適宜選択することができる。有機電解質キャパシタの小型化、軽量化の観点からは、アルミニウムとナイロン、ポリプロピレンなどの高分子材料とのラミネートフィルムを用いたフィルム型の外装容器を用いることが好ましい。

上述のようにフィルム電池では、外装材として例えば、アルミニウム箔の外側にナイロンフィルム、内側に変性ポリプロピレン等の層を接着した3層ラミネートフィルムを用いている。ラミネートフィルムは、通常、所定のサイズに深絞りされており、内部に

正極、負極及びセパレータを積層または捲回したユニットを入れて電解液を注液した後、ラミネートフィルムを熱融着等により封止して、蓄電装置とする。その際、ラミネートフィルムの間からセルの外部へ正極端子（例えば厚さ100 μ m程度のアルミニウム箔）及び負極端子（例えば厚さ100 μ mのニッケル箔）をそれぞれ出すことが可能である。つまり、ラミネートフィルムの封止は正極端子、負極端子を挟み込んだ状態で融着させるという簡便な方法でなされるのである。ただし、封止を充分な状態とするため、端子には上述のような薄い金属箔を用いたり、端子表面に予めシーラントフィルムを貼る等の工夫をすることが好ましい。

第1図では、外装容器としてラミネートフィルム4、5を用い、ラミネートフィルム5に三極積層ユニットの厚み分の深絞りを施しているが、ラミネートフィルム4、5のいずれか、または両方に深絞りを施して構わない。第1図においては、ラミネートフィルムとして2枚一組のものをを用い、それらを内容物を覆うようにして重ね、重ねた外周部をヒートシールすることにより、内容物を密封している。

本発明では、第1図で用いたようなシート状フィルムに限定されず、筒状や袋状に予め成型済みのフィルム部材を用いても良い。筒状成型フィルム部材を用いる場合は、相対向する2辺をヒートシールすることによって内容物が密封されるし、袋状のフィルム部材を用いる場合には開口している一边をヒートシールすることによって、内容物が密封される。

〔G〕 本発明の有機電解質キャパシタの原理

従来の電気二重層キャパシタでは、通常、正極、負極に同じ活物質（主に活性炭）をほぼ同量用いている。正極、負極に用いている活物質はセル組立時には $L_i / L_i +$ 電位基準で約3Vの電位を有しており、充電することにより正極表面にはアニオンが電気二重層を形成して正極電位は上昇し、一方負極表面にはカチオンが電気二重層を形成して電位が下降することになる。逆に放電時には正極からアニオンが、負極からはカチオンがそれぞれ電解液中に放出され電位はそれぞれ下降、上昇し、3V近傍に戻ってくる。つまり、正極、負極の充放電カーブの形は3Vを境にほぼ線対称になっており、正極の電位変化量と負極の電位変化量はほぼ同じである。また、正極はほぼアニオンのみ、負極はほぼカチオンのみの出入りとなっている。

一方、本発明の有機電解質キャパシタでは、正極にはリチウムイオン及び／又はアニオンを可逆的に担持可能な活物質を用いることが好ましい。これには従来の電気二重層キャパシタの正極、負極に用いられている活性炭も含まれる。また、負極にはリチウムイオンを可逆的に担持可能な活物質を用い、負極活物質へのリチウム担持量を制御することにより、正極活物質の単位重量当たりの静電容量の3倍以上の静電容量を有し、かつ正極活物質重量が負極活物質重量よりも多くなるように設計とすることが好ましい。

ここで、本発明においては、静電容量、容量については次のように定義する。セルの静電容量とはセルの放電カーブの傾きを示し単位はF（ファラッド）、セルの単位重量当たりの静電容量とはセルの静電容量をセル内に充填している正極活物質重量と負極活物質重量の合計重量にて割った値であり、単位はF/g、正極の静電容量とは正極の放電カーブの傾きを示し単位はF、正極の単位重量当たりの静電容量とは正極の静電容量をセル内に充填している正極活物質重量にて割った値であり、単位はF/g、負極の静電容量とは負極の放電カーブの傾きを示し単位はF、負極の単位重量当たりの静電容量とは負極の静電容量をセル内に充填している負極活物質重量にて割った値であり、単位はF/gである。

更にセル容量とはセルの放電開始電圧と放電終了電圧の差、すなわち電圧変化量とセルの静電容量の積であり単位はC（クーロン）であるが、1 Cは1秒間に1 Aの電流が流れたときの電荷量であるので本特許においては換算してmA h表示することとした。正極容量とは放電開始時の正極電位と放電終了時の正極電位の差（正極電位変化量）と正極の静電容量の積であり単位はCまたはmA h、同様に負極容量とは放電開始時の負極電位と放電終了時の負極電位の差（負極電位変化量）と負極の静電容量の積であり単位はCまたはmA hである。これらセル容量と正極容量、負極容量は一致する。

ここで、負極活物質の単位重量当たりの静電容量が正極活物質の単位重量当たりの静電容量の3倍未満であれば、正極、負極に同じ活物質をほぼ同量用いた場合に対して容量の増加が小さくなる。

また、負極活物質の単位重量当たりの静電容量が正極活物質の単位重量当たりの静電容量の3倍以上であっても、正極活物質重量が負極活物質重量より少ない場合は同様に正極、負極に同じ活物質をほぼ同量用いた場合に対して容量の増加が小さくなり好ましくない。

本発明の有機電解質キャパシタでは、負極容量として必要な容量を得るために所定量のリチウムを予め負極に担持させた時点で、正極電位が約 3 V であるのに対して負極電位は 3 V よりも低くなる。

キャパシタの充電電圧をどこまで高められるかは、正極電位によりほぼ決定される。すなわち、正極電位が高くなれば電解液の酸化分解が起こるため、そこが限界電位となる。通常のセル構成を有するキャパシタに比較して、リチウムを予め担持させた構成の本発明のキャパシタでは、負極電位が低いため正極電位と負極電位の差を大きくとることができ、従来の電気二重層キャパシタの耐電圧が 2.3 ~ 2.7 V 程度であるのに対して本発明の構成では 3.6 ~ 4.1 V 程度と 3 V 以上に高く設定でき、エネルギー密度を向上させることができる。

また、負極電位が低いことによる正極の容量増大も可能になる。即ち、負極電位が低いことにより正極の放電における電位変化量を大きくすることが可能となる。具体的には放電末期の正極電位を 3 V を下回る値、例えば 2 V まで下げることが可能となる。（これは、正極では、3 V 放電までは主にアニオンの放出が起こり、3 V 以下ではリチウムイオンのドーピングが起こって電位が低下している。）

従来の電気二重層キャパシタでは放電時に正極電位は約 3 V までしか電位が下がらないが、これはその時点で負極電位も 3 V となり、セル電圧が 0 V になるためである。すなわち、正極電位が 2 V まで低下できる本発明の構成は 3 V までしか低下できない従来の電気二重層キャパシタの構成より高容量にできる。

〔H〕 内部構造の具体例

以下、本発明の有機電解質キャパシタの内部構造を具体例を挙げて説明する。

（実施の形態 1）

第 1 図は、本発明の有機電解質キャパシタの実施の形態 1 のフィルム型キャパシタの斜視図である。第 2 図は実施の形態 1 の平面図であり、第 3 図は第 2 図の I-I' 断面図であり、第 4 図は第 2 図の II-II' 断面図である。

実施の形態 1 では、正極及び負極からなる電極対を順次積層した電極積層ユニット 6 の上層にリチウム極 7 を設けることにより三極積層ユニット 8 を構成している。

実施の形態 1 では、3 枚の負極集電体 2 a、2 枚の正極集電体 1 a を用いて、電極積

層ユニット6を構成している。正極集電体1a及び負極集電体2aは表裏面を貫通する孔を有しており、当該貫通孔は、正極活物質層1、負極活物質層2とは異なる導電性材料1b、2bによって少なくとも一部が塞がれている。正極活物質層1及び負極活物質層2は、導電性材料1b、2bによって貫通孔を塞がれた正極集電体1a、負極集電体2a上に形成される。

電極積層ユニット6は、正極と負極が直接接触しないようセパレータ3を挟みこみながら、下層から順に、上面に負極活物質層2を設けた第1の負極集電体2a、両面に正極活物質層1を設けた第1の正極集電体1a、両面に負極活物質層2を設けた第2の負極集電体2a、両面に正極活物質層1を設けた第2の正極集電体1a、下面に負極活物質層2を設けた第3の負極集電体2aを順次積層されている。さらに、電極積層ユニット6上には、下面にリチウム極7を設けたリチウム極集電体7aが、セパレータ3を介して配置され、三極積層ユニット8を構成している。

第1図において、正極集電体1aは、端子接続部A'となる引き出し部を有しており、端子接続部A'にて正極端子1bに溶接されている。また、負極集電体2a及びリチウム極集電体7aは、端子接続部B'となる引き出し部を有しており、端子接続部B'にて負極端子2bに溶接されている。端子溶接部となる引き出し部の形状は特に限定されない。この溶接は数枚の正極集電体（または負極集電体）の引き出し部を束ねて超音波溶接等により行うことが簡便で好適である。実施の形態1においては、正極端子1b及び負極端子2bはそれぞれ逆の一边から出る構成になっているが、各端子の設置場所に制限はなく、例えば正極端子1b及び負極端子2bが同一辺から出る構成としてもよい。ラミネートフィルムのサイズが同じ場合、正極端子1b負極端子2b及びリチウム極端子7bを同一辺に設置する方が電極サイズを大きくできるため容量が大きくなり好適である。

実施の形態1では、電極積層ユニット6は、一对の正極と負極からなる電極対を4層有するが、電極積層ユニット6における電極対の層数は特に限定されず、1層であっても、2層以上設けてもよい。また、一对の正極と負極からなる電極対を捲回することにより、電極対を2層以上有する電極積層ユニット6を作成してもよい。

また、電極積層ユニット6は、少なくとも1層の正極と負極を有していれば、必ずしも正極と負極を一对づつ設ける必要はない。例えば、2層以上の負極に対し1層の共通

正極を設けることも可能である。

また、実施の形態1では、リチウム極7を電極積層ユニット6の上面に設けた三極積層ユニット8の例を示しているが、リチウム極7の位置は特に限定されず、最下層に設けてもよいし、最上層及び最下層の両方に設けてもよいし、電極積層ユニットの中間層に設けてもよい。例えば、実施の形態1の三極積層ユニット8のかわりに、第10図～第12図に示す他の層構成からなる三極積層ユニット8としてもよい。

第10図は、三極積層ユニット8の他の層構成を示している。この図に示すように、リチウム極集電体7aにリチウム金属を圧着したリチウム極7は、正極(1+1a)、セパレータ3及び負極(2+2a)を順次積層した電極積層ユニット6の下部に配置され三極積層ユニット8が形成されている。

第11図は、三極積層ユニット8の他の層構成を示している。第11図においては、リチウム極集電体7aにリチウム金属を圧着したリチウム極7を、電極積層ユニット6の上部及び下部にそれぞれ配置し三極積層ユニット8を形成している。【0147】

また、第12図に示す他の例では、リチウム極7を2つの電極積層ユニット6の真中に配置し三極積層ユニット8を形成している。

このように、積層タイプの電極配置においては、リチウム極7の配置位置を適宜変更することができる。

第10図～第12図に示した三極積層ユニット8内に積層された数枚の正極1は1つに束ねられて導線9aに接続されている。また、三極積層ユニット8内に積層された数枚の負極2及びリチウム極7は、1つに束ねられて導線9bに接続されている。導線9a、9bは、例えば、正極端子1c、負極端子2cである。各電極を導線へ接続する際、各電極の電極集電体の一部を束ねて超音波溶接等により行うことが簡便で好適である。

(実施の形態2)

次に実施の形態2について説明する。第13図は、実施の形態2を示す平面図である。実施の形態2は、巻き込み型構造を有するキャパシタの平面図である。第14図は第13図のI-I'断面図である。実施の形態1と実施の形態2の共通の符号は同一の構成を示すため、ここでは異なる部分のみを詳細に説明する。

実施の形態2においては、第14図に示すように、巻き込み型構造の中心に板状のリチウム極7を配置している。リチウム極7は、リチウム極集電体7aの両面に形成されている。正極1及び負極2は、それぞれリボン状の正極集電体1a、負極集電体2aの片面に形成されている。両面にリチウム極7が形成されたりチウム極集電体7aを芯にして、セパレータ3、負極(2+2a)、セパレータ3、正極(1+1a)の順に重ねて捲回状に捲回した後にプレス成形されている。

実施の形態2においては、中心に板状のリチウム極7を配置しているが、リチウム極7の位置、形状はこれに限定されず、例えば、第15図に示すように、巻き込み型構造の最外周にリチウム極7を配置してもよい。

〔I〕有機電解質キャパシタの製造方法

以下、本発明の有機電解質キャパシタの製造方法の一例を示す。まず、予め貫通孔を有する電極集電体の貫通孔を導電性材料で塞いで電極基板を作製する。電極集電体の貫通孔を導電性材料で塞ぐ手法は特に限定されず、ダイ方式、ディッピング方式、スプレー方式などの塗工法や、グラビア、スクリーン、転写などの印刷法など公知の手法を用いることができる。この際、面積に換算して電極集電体の孔の80%以上が塞がれた状態とすることが好ましい。

次に、貫通孔を有する電極集電体の貫通孔を導電性材料で塞いだ電極基板上に、正極活物質層、負極活物質層を形成する。正極活物質層は、正極活物質をバインダー樹脂と混合してスラリーとした正極材料を、正極用電極基板上にコーティングして乾燥させることにより形成する。負極活物質層も同様に、負極活物質をバインダー樹脂と混合してスラリーとした負極材料を、負集用電極基板上にコーティングして乾燥させることにより形成する。

リチウム極は、リチウム金属を導電性多孔体からなるリチウム極集電体上に圧着することにより形成する。リチウム極集電体の厚さは10～200μm程度、リチウム極の厚さは、50～300μm程度である。

電極を形成した電極集電体は、乾燥させた後、有機電解質キャパシタのの外装容器のサイズにあわせた幅にカットする。巻き込み型構造の電極積層ユニットを作成する場合は、リボン状にカットする。この際、端子溶接部として引き出し部を有する形状にカッ

トしてよい。

ついで、電極を形成した電極集電体を、正極と負極とが互いに直接接触しないようにセパレータを挟み込みながら、三極積層ユニットを組み立てる。第16図、第17図は電極積層ユニットの展開図であり、端子溶接部の形状と積層方向を示す。第16図は、正極の端子溶接部と負極の端子溶接部がそれぞれ逆の一边から出ている例、第17図は、正極の端子溶接部と負極の端子溶接部が同一辺から出ている例である。ただし、正極と負極の端子の方向はこの2種類に限定されるものではない。

組み立てた三極積層ユニットの正極集電体の端子溶接部と正極端子、負極集電体及びリチウム極集電体の端子溶接部と負極端子とをそれぞれ超音波溶接等により溶接する。

外部端子と溶接した三極積層ユニットを外装容器の内部へ設置し、電解質注入口を残して熱融着等により外装容器を閉じる。この際、外部端子は、外部回路と接続できるよう、少なくとも一部を外装容器の外部に露出させた状態とする。外装容器の電解質注入口から電解質を注入し、外装容器内部に電解質で充填した後、電解質注入口を熱融着等により閉じ、外装容器を完全に封止することにより、本発明の有機電解質キャパシタが得られる。

電解液を注入すると、すべての負極とリチウム極が電気化学的に接触し、リチウム極から電解液中に溶出したリチウムイオンは時間の経過とともに、次第に負極に移動し、負極に担持される。負極へのリチウムの担持に当たっては、負極へのリチウムの浸入により生じるひずみで負極の変形が発生し、負極の平坦性が損なわれないように、外部から力を加えて拘束しておくような工夫をすることが好ましい。

特に、フィルム型キャパシタでは、外装容器からの接圧が円筒型や角型電池のような金属ケースを用いた電池より弱いので、外部からの圧力を加えて正極、負極の平坦性をとることによりセル自身の歪みもなくなり、セル性能が向上し、好ましい。

以上、本発明の有機電解質キャパシタについて説明したが、正極及び負極として、表裏面を貫通する貫通孔を備えた電極集電体上に導電性材料による導電層を具備する電極基板上に、正極活物質層または負極活物質層を具備する電極を用いる点で、本発明の有機電解質キャパシタと本発明の蓄電装置（例えば、二次電池等）とは基本構成を同じくし、上述の説明は本発明の蓄電装置にも適用できる（ただし、〔G〕を除く）。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を示し本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

〔実施例1〕

(負極PASスラリーの製造法)

厚さ0.5mmのフェノール樹脂成形板をシリコニット電気炉中に入れ、窒素雰囲気下で500℃まで50℃/時間の速度で、更に10℃/時間の速度で650℃まで昇温し、熱処理し、PASを合成した。かくして得られたPAS板をボールミルで粉砕することにより、平均粒子径が7μmのPAS粉体を得た。このPAS粉体のH/C比は0.22であった。

次に、上記PAS粉体92重量部、アセチレンブラック粉体4重量部、SBR4重量部、カルボキシメチルセルロース3.2重量部、イオン交換水120重量部となる組成にて充分混合することによりスラリーを得た。

(負極の単位重量当たりの静電容量測定)

該スラリーを厚さ18μmの銅箔片面に固形分にして約7mg/cm²程度になるよう塗工し、乾燥、プレス後PAS負極を得た。上記負極を1.5×2.0cm²サイズに切り出し、評価用負極とした。負極と対極として1.5×2.0cm²サイズ、厚み200μmの金属リチウムを厚さ50μmのポリエチレン製不織布をセパレーターとして介し模擬セルを組んだ。参照極として金属リチウムを用いた。電解液としては、プロピレンカーボネートに、1モル/lの濃度にLiPF₆を溶解した溶液を用いた。

充電電流1mAにて負極活物質重量に対して400mAh/g分のリチウムを充電し、その後1mAにて1.5Vまで放電を行った。放電開始後1分後の負極の電位から0.2V電位変化する間の放電時間より負極の単位重量当たりの静電容量を求めたところ、652F/gであった。

(正極活性炭スラリーの製造法)

ヤシ殻を原料とし、電気炉中に入れ窒素気流下で50℃/時間の速度950℃まで昇温した後、窒素/水蒸気1:1の混合ガスにより2時間賦活することにより、比表面積1860m²/gの活性炭を製造した。該活性炭をボールミル粉砕機で粉砕して平均粒子

径が $5\text{ }\mu\text{m}$ の活性炭粉末を得た。

上記活性炭粉末 9 2 重量部、アセチレンブラック粉体 4 重量部、S B R 4 重量部、カルボキシメチルセルロース 1 重量部、イオン交換水 1 5 0 重量部となる組成にて充分混合することによりスラリーを得た。

(正極の単位重量当たりの静電容量測定)

該スラリーをカーボン系導電塗料をコーティングした厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔片面に固形分にして約 7 mg/cm^2 程度になるよう塗工し、乾燥、プレス後正極を得た。上記正極を $1.5 \times 2.0\text{ cm}^2$ サイズに3枚切り出し、一枚を正極、もう一枚を負極と参照極とした。正極、負極を厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ の紙製不織布をセパレーターとして介しキャパシタの模擬セルを組んだ。正極電解液としては、プロピレンカーボネートに、1モル/1の濃度にとリエチルメチルアンモニウム・テトラフルオロボレート (TEMA $\cdot\text{BF}_4$) を溶解した溶液を用いた。

充電電流 10 mA にて 2.5 V まで充電しその後定電圧充電を行い、総充電時間1時間の後、 1 mA にて 0 V まで放電を行った。 $2.0\text{ V} \sim 1.5\text{ V}$ 間の放電時間よりセルの単位重量当たりの静電容量を求めたところ 22 F/g であった。また、参照極と正極の電位差より同様に正極の単位重量当たりの静電容量も求めたところ 88 F/g であった。

(負極1の製造法)

厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ 、 $32\text{ }\mu\text{m}$ 、 $38\text{ }\mu\text{m}$ (いずれも気孔率 50%) の銅製エキスパンドメタル (日本金属工業株式会社製) 両面に非水系のカーボン系導電塗料 (日本アチソン株式会社製: EB-815) をスプレー方式にてコーティングし、乾燥することにより導電層が形成された負極用電極基板を得た。全体の厚み (負極集電体厚みと導電層厚みの合計) は $35\text{ }\mu\text{m}$ 、 $42\text{ }\mu\text{m}$ 、 $48\text{ }\mu\text{m}$ であり貫通孔はほぼ導電塗料により閉塞され閉塞率は 98% であった。上記負極のスラリーを負極活物質層の厚みが片面で $57.5\text{ }\mu\text{m}$ になるようダイ方式にて該負極用電極基板の両面に成形し、プレス後負極全体の厚さ (両面の負極活物質層厚さと両面の導電層厚さと負極集電体厚さの合計) が $150\text{ }\mu\text{m}$ 、 $157\text{ }\mu\text{m}$ 、 $163\text{ }\mu\text{m}$ の負極1、2、3を得た。

(正極1の製造法)

厚さ $35\text{ }\mu\text{m}$ (気孔率 50%) のアルミニウム製エキスパンドメタル (日本金属工業

株式会社製)両面に非水系のカーボン系導電塗料(日本アチソン株式会社製:EB-815)をスプレー方式にてコーティングし、乾燥することにより導電層が形成された正極用電極基板を得た。全体の厚み(正極集電体厚みと導電層厚みの合計)は $45\mu\text{m}$ であり貫通孔はほぼ導電塗料により閉塞された。上記正極のスラリーを正極活物質層の厚みが片面で $142.5\mu\text{m}$ になるようダイ方式にて該正極用電極基板の両面に成形し、プレス後正極全体の厚さ(両面の正極活物質層厚さと両面の導電層厚さと正極集電体厚さの合計)が $330\mu\text{m}$ の正極1を得た。

(セルの作成)

厚さ $150\mu\text{m}$ の負極1、厚さ $157\mu\text{m}$ の負極2、厚さ $163\mu\text{m}$ の負極3それぞれと、厚さ $330\mu\text{m}$ の正極1を第18図に示すような形状で電極面積がそれぞれ、 $5.0\times 7.0\text{cm}^2$ になるようにカットし、セパレータとして厚さ $25\mu\text{m}$ のセルロース／レーヨン混合不織布を用いて、第18図に示したように正極集電体、負極集電体の接続端子との溶接部(以下「接続端子溶接部」という)がそれぞれ反対側になるよう配置し、セルの厚みが 10mm になるよう積層したところ、正極、負極の枚数はいずれも各17枚となった。

最上部と最下部はセパレータを配置させて4辺をテープ止めして電極積層ユニットを得た。また、いずれも正極活物質重量は負極活物質重量の1.65倍である。リチウム金属としては、リチウム金属箔($190\mu\text{m}$ 、 $5.0\times 7.0\text{cm}^2$)を厚さ $80\mu\text{m}$ のステンレス網に圧着したものをを用い、負極と対向するように電極積層ユニットの上下に2枚配置した。負極(17枚)とリチウムを圧着したステンレス網はそれぞれ溶接し、接触させ電極積層ユニットを得た。

上記電極積層ユニットの正極集電体の端子溶接部(17枚)に、予めシール部分にシーラントフィルムを熱融着した巾 10mm 、長さ 30mm 、厚さ 0.2mm のアルミニウム製正極端子を重ねて超音波溶接した。同様に負極集電体の端子溶接部(17枚)に、予めシール部分にシーラントフィルムを熱融着した巾 10mm 、長さ 30mm 、厚さ 0.2mm のニッケル製負極端子を重ねて超音波溶接し、 5mm 深絞りした外装フィルム2枚(トータル 10mm のスペース)の内部へ設置した。外装ラミネートフィルムの端子部2辺と他の1辺を熱融着した後、電解液としてエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート及びプロピレンカーボネートを重量比で3:4:1とした混合溶媒に、1モル

／1の濃度にLiPF₆を溶解した溶液を真空含浸させた後、残り1辺を減圧下にて熱融着し、真空封止を行うことによりフィルム型キャパシタをそれぞれ2セル組立てた。

(セルの特性評価)

14日間室温にて放置後、各1セル分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていたことから、負極活物質の単位重量あたりに650F/g以上の静電容量を得るためのリチウムが予備充電されたと判断した。負極活物質と正極活物質の単位重量あたりの静電容量比は7.41となる。

また、残ったセルを4000mAの定電流でセル電圧が3.6Vになるまで充電し、その後3.6Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、400mAの定電流でセル電圧が1.6Vになるまで放電した。この3.6V－1.6Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量及びエネルギー密度を評価した結果を表1に示す。

表1

実施例1	セル厚み (mm)	内部抵抗 (mΩ)	セル容量 (mAh)	エネルギー密度 (Wh/l)
負極1	9.9	4.53	410.9	19.4
負極2	10.1	4.57	409.3	19.1
負極3	10.2	4.58	408.8	19.0

〔実施例2〕

正極集電体に厚さ50μm、60μm、80μm（いずれも気孔率50%）のアルミニウム製エキスパンドメタル（日本金属工業株式会社製）、負極集電体に厚さ50μm（気孔率50%）の銅製エキスパンドメタル（日本金属工業株式会社製）を用いる以外は実施例1と同様に正極2、3、4及び負極4を作製し、フィルム型キャパシタをそれぞれ2セル組立てた。正極活物質層の厚みは片面で142.5μmであるので、各正極の全体厚みは、正極2が345μm、正極3が355μm、正極4が375μm（いずれのエキスパンドメタルとも導電層が10μm形成されている）である。

また、負極4の負極活物質層の厚みは片面で57.5μmであるので全体厚みは17

5 μm (導電層が10 μm 形成されている)である。ただし、セルの厚みが10 mmになるよう積層したところ、正極、負極の枚数は正極2、正極3を用いたセルは各16枚、正極4を用いたセルは各15枚であった。また、積層枚数が16枚のセルは、リチウム金属としては、リチウム金属箔(180 μm 、5.0 \times 7.0 cm^2)を厚さ80 μm のステンレス網に圧着したものを、積層枚数が15枚のセルは、リチウム金属としては、リチウム金属箔(170 μm 、5.0 \times 7.0 cm^2)を厚さ80 μm のステンレス網に圧着したものを、それぞれ負極と対向するように電極積層ユニットの上下に2枚配置した。また、いずれも正極活物質重量は負極活物質重量の1.65倍である。

(セルの特性評価)

14日間室温にて放置後、それぞれ1セル分解したところ、リチウム金属は完全になくなっていたことから、負極活物質の単位重量あたりに650 F/g以上の静電容量を得るためのリチウムが予備充電されたと判断した。負極活物質と正極活物質の単位重量あたりの静電容量比は7.41となる。

また、残ったセルを4000 mAの定電流でセル電圧が3.6 Vになるまで充電し、その後3.6 Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、4000 mAの定電流でセル電圧が1.6 Vになるまで放電した。この3.6 V-1.6 Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量及びエネルギー密度を評価した結果を表2に示す。

表2

実施例2	セル厚み (mm)	内部抵抗 (m Ω)	セル容量 (mAh)	エネルギー密度 (Wh/l)
正極2	10.0	4.82	386.7	18.1
正極3	10.2	4.85	385.9	17.8
正極4	9.9	5.14	362.6	17.2

同じ活物質のスラリーを用いても、電極集電体の厚みが40 μm 以下である実施例1の方が電極集電体の厚みが50 μm 以上の実施例2よりも内部抵抗が低く、エネルギー

密度が高いことがわかる。また、厚い電極集電体は硬く取り扱いが難しいため、電極集電体としては $39\mu\text{m}$ 以下が望ましい。

(比較例1)

導電層を形成していない正極集電体を用いる以外は実施例1と同様に正極5を作製し、この正極5と負極1、2、3を用いてフィルム型キャパシタをそれぞれ2セル組立てた。積層数は同様にセルの厚みが 10mm になるよう考慮しており、いずれの正極、負極の枚数とも各17枚であった。

(セルの特性評価)

14日間室温にて放置後、それぞれ1セル分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていたことから、負極活物質の単位重量あたりに 650F/g 以上の静電容量を得るためのリチウムが予備充電されたと判断した。負極活物質と正極活物質の単位重量あたりの静電容量比は 7.41 となる。

また、残ったセルを 4000mA の定電流でセル電圧が 3.6V になるまで充電し、その後 3.6V の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、 400mA の定電流でセル電圧が 1.6V になるまで放電した。この $3.6\text{V}-1.6\text{V}$ のサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量及びエネルギー密度を評価した結果を表3に示す。

表3

比較例1	セル厚み (mm)	内部抵抗 ($\text{m}\Omega$)	セル容量 (mAh)	エネルギー密度 (Wh/l)
負極1	9.9	24.7	328.7	14.9
負極2	9.9	25.0	328.0	14.7
負極3	9.9	25.2	327.8	14.5

貫通孔を有する電極集電体に導電層を形成しない場合は、内部抵抗が大きくなりエネルギー密度も低下することがわかった。

[実施例3]

(エッチングによる負極集電体の製造)

厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔（日本製箔株式会社製）の片面（表面）に非水系導電塗料（バインダー：ポリアミドイミド）をグラビア印刷し、乾燥することにより厚さ $5\text{ }\mu\text{m}$ の導電層を形成した。更にもう片面（裏面）に多数の貫通孔を有するように同様の非水系導電塗料（バインダー：ポリアミドイミド）をグラビア印刷し、乾燥することにより多数の貫通孔を有した厚さ $5\text{ }\mu\text{m}$ の導電層を形成した。貫通孔の直径は $0.4\text{ mm}\phi$ であり、貫通孔の面積は銅箔の 25% であった。

続いてこの銅箔にエッチング処理を施すことにより、裏面の導電層の貫通孔部にむき出しになっている銅箔を溶解させることにより、貫通孔を有した負極用電極基板を得た。ただし、銅箔の貫通孔は表面の導電層により閉塞され、閉塞率は 100% であった。

(負極5の製造法)

実施例1に用いた負極のスラリーをダイレクトコンマ方式により、該負極用電極基板（厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ ）の両面に負極活物質層の厚さが片面で $57.5\text{ }\mu\text{m}$ になるよう塗工、乾燥し、プレス後の全体厚みが $135\text{ }\mu\text{m}$ の負極5を得た。

(セルの作成)

厚さ $135\text{ }\mu\text{m}$ の該負極5と、実施例1に用いた厚さ $330\text{ }\mu\text{m}$ の正極1を用いる以外は実施例1と同様にフィルム型キャパシタを2セル組立てた。ただし、セルの厚みが 10 mm になるよう積層したところ、正極、負極の枚数は各18枚であった。また、積層枚数は18枚であったため、リチウム金属としては、リチウム金属箔（ $205\text{ }\mu\text{m}$ 、 $5.0\times 7.0\text{ cm}^2$ ）を厚さ $80\text{ }\mu\text{m}$ のステンレス網に圧着したものを扱い、負極と対向するように電極積層ユニットの上下に2枚配置した。

(セルの特性評価)

14日間室温にて放置後、1セル分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていたことから、負極活物質の単位重量あたりに 650 F/g 以上の静電容量を得るためのリチウムが予備充電されたと判断した。負極活物質と正極活物質の単位重量あたりの静電容量比は 7.41 となる。

また、残ったセルを 4000 mA の定電流でセル電圧が 3.6 V になるまで充電し、その後 3.6 V の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、 400 mA の定電流でセル電圧が 1.6 V になるまで放電した。この $3.6\text{ V}-1.6\text{ V}$ の

サイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量及びエネルギー密度を評価した結果を表4に示す。

10 μ mの銅箔は柔らかいため非常に扱いが困難であり、貫通孔を設けることも通常では困難である。さらに導電層の形成、電極の塗工という工程は箔の引張り強度が高くないと皺の発生や切れといった問題が起こる。しかしながら、本発明によるエッチングによる方法は、導電層により箔の強度が上昇することもあり、10 μ mという極めて薄い銅箔でも貫通孔及び導電層が形成でき、さらにはダイレクトコンマ方式という汎用の塗工機を用いた電極の塗工も問題なく可能であったため、好適である。

表4

	セル厚み (mm)	内部抵抗 (m Ω)	セル容量 (mAh)	エネルギー密度 (Wh/l)
実施例3	10.2	4.13	435.1	19.9

また、7 μ m及び10 μ mの銅箔にフォトレジストにより同様の貫通孔を有した膜を形成させエッチング処理により貫通孔を形成した後、フォトレジスト膜を洗浄することにより、導電層を有しない気孔率25%の貫通孔を有した負極用集電箔を得た。この7 μ m及び10 μ mの負極用集電箔にスプレー方式により導電層の形成を試みたが集電箔の捲回時に皺が発生し、箔が切れたため加工を中止した。

〔実施例4〕

(負極難黒鉛化炭素スラリーの製造法)

平均粒子径20 μ mの粒状フェノール樹脂(カネボウ株式会社製:ベルパールR800)を電気炉にて窒素ガス雰囲気中で50℃/時間の昇温速度で600℃まで昇温し、該温度で5時間保持した後、更に80℃/時間の昇温速度で1200℃まで昇温し、該温度で10時間保持した後冷却し、難黒鉛化炭素試料を作製した。かくして得られた試料をボールミルで粉砕することにより粒径を調整し、平均粒子径が15 μ mの難黒鉛化炭素粉末を得た。該粉末のBET法による比表面積値は8 m²/gであった。

該難黒鉛化炭素粉末92重量部、アセチレンブラック粉体4重量部、SBR4重量部、

カルボキシメチルセルロース 1.2 重量部、イオン交換水 120 重量部となる組成にて充分混合することによりスラリーを得た。

(負極の単位重量当たりの静電容量測定)

該負極難黒鉛化炭素スラリーを厚さ $18\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔片面に固形分にして約 7 mg/cm^2 程度になるよう塗工し、乾燥、プレス後難黒鉛化炭素負極を得た。上記負極を $1.5 \times 2.0\text{ cm}^2$ サイズに4枚切り出し、評価用負極とした。負極と対極として $1.5 \times 2.0\text{ cm}^2$ サイズ、厚み $200\text{ }\mu\text{m}$ の金属リチウムを厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン製不織布をセパレーターとして介し模擬セルを組んだ。参照極として金属リチウムを用いた。電解液としては、プロピレンカーボネートに、1モル/lの濃度に LiPF_6 を溶解した溶液を用いた。

充電電流 1 mA にて負極活物質重量に対して 500 mAh/g 分のリチウムを充電し、その後 1 mA にて 1.5 V まで放電を行った。放電開始後1分後の負極の電位から 0.2 V 電位変化する間の放電時間より負極の単位重量当たりの静電容量を求めたところ、 9865 F/g であった。

(負極6の製造法)

厚さ $35\text{ }\mu\text{m}$ (気孔率 50%) の銅製エキスパンドメタル (日本金属工業株式会社製) 両面に非水系のカーボン系導電塗料 (日本アチソン株式会社製: EB-815) をスプレー方式にてコーティングし、乾燥することにより導電層が形成された負極用電極基板の両面に負極活物質層の厚みが片面で $57.5\text{ }\mu\text{m}$ になるようダイ方式にて負極難黒鉛化炭素スラリーを塗工、乾燥し、プレス後全体厚みが $160\text{ }\mu\text{m}$ の負極6を得た。

(セルの作成)

厚さ $160\text{ }\mu\text{m}$ の該負極6と、実施例1に用いた厚さ $330\text{ }\mu\text{m}$ の正極1を用いる以外は実施例1と同様にフィルム型キャパシタを2セル組立てた。ただし、セルの厚みが 10 mm になるよう積層したところ、正極、負極の枚数は各17枚であった。また、積層枚数は17枚であったため、リチウム金属としては、リチウム金属箔 ($215\text{ }\mu\text{m}$ 、 $5.0 \times 7.0\text{ cm}^2$) を厚さ $80\text{ }\mu\text{m}$ のステンレス網に圧着したものを扱い、負極と対向するように電極積層ユニットの上下に2枚配置した。また、正極活物質重量は負極活物質重量の1.65倍である。

(セルの特性評価)

14日間室温にて放置後、1セル分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていたことから、負極活物質の単位重量あたりに9850 F/g以上の静電容量を得るためのリチウムが予備充電されたと判断した。負極活物質と正極活物質の単位重量あたりの静電容量比は109.7となる。

また、残ったセルを2000 mAの定電流でセル電圧が3.3 Vになるまで充電し、その後3.3 Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、2000 mAの定電流でセル電圧が1.6 Vになるまで放電した。この3.3 V-1.6 Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量及びエネルギー密度を評価した結果を表5に示す。

表5

	セル厚み (mm)	内部抵抗 (mΩ)	セル容量 (mAh)	エネルギー密度 (Wh/l)
実施例4	10.2	3.88	495.3	22.9

〔実施例5〕

(正極メソポアカーボンスラリーの製造法)

平均粒子径20 μmの粒状フェノール樹脂(カネボウ株式会社製:ベルパールR800)100重量部に対し、コバルト換算で所定の添加量となる様に濃度を調整した塩化コバルト水溶液を加え、ミキサーでよく混合し、大気中、24時間乾燥させた。乾燥させた試料を、電気炉にて窒素ガス雰囲気中で50℃/時間の昇温速度で1000℃まで昇温し、該温度で5時間保持した後冷却して、コバルト添加量が5重量部となる炭化試料を作製した。この試料を希硝酸、イオン交換水、蒸留水で順次よく洗浄後、残留コバルトを除去した後、115℃で3時間乾燥を行った後、ボールミルにて粉碎し、平均粒子径が7 μmのメソポアカーボン粉体を作製した。

該メソポアカーボン粉体92重量部、アセチレンブラック粉体4重量部、SBR4重量部、カルボキシメチルセルロース3.2重量部、イオン交換水150重量部となる組成にて充分混合することにより正極メソポアカーボンスラリーを得た。

(正極の単位重量あたりの静電容量測定)

該正極メソポアカーボンスラリーをカーボン系導電塗料をコーティングした厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔片面に固形分にして約 7 mg/cm^2 程度になるよう塗工し、乾燥、プレス後メソポアカーボン正極を得た。上記正極を $1.5 \times 2.0\text{ cm}^2$ サイズに3枚切り出し、一枚を正極、もう一枚を負極と参照極とした。正極、負極を厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ の紙製不織布をセパレータとして介しキャパシタの模擬セルを組んだ。正極電解液としては、プロピレンカーボネートに、1モル/lの濃度トリエチルメチルアンモニウム・テトラフルオロボレート (TEMA・BF₄) を溶解した溶液を用いた。

充電電流 10 mA にて 2.5 V まで充電しその後定電圧充電を行い、総充電時間1時間の後、 1 mA にて 0 V まで放電を行った。 $2.0\text{ V} \sim 1.5\text{ V}$ 間の放電時間よりセルの単位重量当たりの静電容量を求めたところ 32 F/g であった。また、参照極と正極の電位差より同様に正極の単位重量当たりの静電容量も求めたところ 132 F/g であった。

(正極6の製造法)

実施例1に用いた厚さ $35\text{ }\mu\text{m}$ (気孔率50%)のアルミニウム製エキスパンドメタル(日本金属工業株式会社製)両面に非水系のカーボン系導電塗料(日本アチソン株式会社製:EB-815)をスプレー方式にてコーティングし、乾燥することにより導電層が形成された正極用電極基板の両面に正極メソポアカーボンスラリーを成形し、プレス後全体厚みが $330\text{ }\mu\text{m}$ の正極6を得た。

(セルの作成)

厚さ $330\text{ }\mu\text{m}$ の該正極6と、実施例1に用いた厚さ $157\text{ }\mu\text{m}$ の負極2を用いる以外は実施例1と同様にフィルム型キャパシタを2セル組立てた。ただし、セルの厚みが 10 mm になるよう積層したところ、正極、負極の枚数は各17枚であった。また、積層枚数は17枚であったため、リチウム金属としては、リチウム金属箔 ($195\text{ }\mu\text{m}$ 、 $5.0 \times 7.0\text{ cm}^2$) を厚さ $80\text{ }\mu\text{m}$ のステンレス網に圧着したものを扱い、負極と対向するように電極積層ユニットの上下に2枚配置した。

(セルの特性評価)

14日間室温にて放置後、1セル分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていたことから、負極活物質の単位重量当たりに 650 F/g の静電容量を得るためのリチウムが予備充電されたと判断した。負極活物質と正極活物質の単位重量当たりの静電

容量比は4.94となる。

また、残ったセルを4000mAの定電流でセル電圧が3.6Vになるまで充電し、その後3.6Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、400mAの定電流でセル電圧が1.6Vになるまで放電した。この3.6V-1.6Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量及びエネルギー密度を評価した結果を表6に示す。

表6

	セル厚み (mm)	内部抵抗 (mΩ)	セル容量 (mAh)	エネルギー密度 (Wh/l)
実施例5	10.1	4.53	564.9	26.2

正極活物質としてメソポアカーボンを用いることにより、エネルギー密度が飛躍的に大きくなった。

[実施例6]

(負極PASスラリー2の製造法)

実施例1で用いた負極PAS粉体95重量部とアセチレンブラック粉体5重量部とを混合し、ポリフッ化ビニリデン粉末10重量部をN-メチルピロリドン120重量部に溶解した溶液に添加し充分に混合することによりスラリーを得た。

(負極の単位重量当たりの静電容量測定)

該スラリーを厚さ18μmの銅箔片面に固形分にして約7mg/cm²程度になるよう塗工し、乾燥、プレス後PAS負極を得た。上記負極を1.5×2.0cm²サイズに切り出し、評価用負極とした。負極と対極として1.5×2.0cm²サイズ、厚み200μmの金属リチウムを厚さ50μmのポリエチレン製不織布をセパレーターとして介し模擬セルを組んだ。参照極として金属リチウムを用いた。電解液としては、プロピレンカーボネートに、1mol/lの濃度にLiPF₆を溶解した溶液を用いた。

充電電流1mAにて負極活物質重量に対して400mAh/g分のリチウムを充電し、その後1mAにて1.5Vまで放電を行った。放電開始後1分後の負極の電位から

0.2 V 電位変化する間の放電時間より負極の単位重量当たりの静電容量を求めたところ、 650 F/g であった。

(正極活性炭スラリー2の製造法)

実施例1で用いた正極活性炭粉体95重量部とアセチレンブラック粉体5重量部とを混合し、ポリフッ化ビニリデン粉末10重量部をN-メチルピロリドン150重量部に溶解した溶液に添加し十分に混合することによりスラリーを得た。

(正極の単位重量当たりの静電容量測定)

該スラリーをカーボン系導電塗料をコーティングした厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔片面に固形分にして約 7 mg/cm^2 程度になるよう塗工し、乾燥、プレス後正極を得た。上記正極を $1.5 \times 2.0\text{ cm}^2$ サイズに3枚切り出し、一枚を正極、もう一枚を負極と参照極とした。正極、負極を厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ の紙製不織布をセパレーターとして介しキャパシタの模擬セルを組んだ。正極電解液としては、プロピレンカーボネートに、1モル/lの濃度にとリエチルメチルアンモニウム・テトラフルオロボレート($\text{TEM A} \cdot \text{BF}_4$)を溶解した溶液を用いた。

充電電流 10 mA にて 2.5 V まで充電しその後定電圧充電を行い、総充電時間1時間の後、 1 mA にて 0 V まで放電を行った。 $2.0\text{ V} \sim 1.5\text{ V}$ 間の放電時間よりセルの単位重量当たりの静電容量を求めたところ 21 F/g であった。また、参照極と正極の電位差より同様に正極の単位重量当たりの静電容量も求めたところ 83 F/g であった。

(負極7の製造法)

厚さ $35\text{ }\mu\text{m}$ (気孔率50%)の銅製エキスパンドメタル(日本金属工業株式会社製)両面に水系のカーボン系導電塗料(日本黒鉛株式会社製:バニーハイトT702A)をスプレー方式にてコーティングし、乾燥することにより導電層が形成された負極用電極基板を得た。全体の厚みは $45\text{ }\mu\text{m}$ であり貫通孔はほぼ導電塗料により閉塞され、閉塞率は98%であった。負極のスラリーを該負極用電極基板の両面に成形し、プレス後全体厚みが $160\text{ }\mu\text{m}$ の負極7を得た。

(正極7の製造法)

厚さ $35\text{ }\mu\text{m}$ (気孔率50%)のアルミニウム製エキスパンドメタル(日本金属工業株式会社製)両面に水系のカーボン系導電塗料(日本黒鉛株式会社製:バニーハイトT

702A) をスプレー方式にてコーティングし、乾燥することにより導電層が形成された正極用電極基板を得た。全体の厚みは45 μm であり貫通孔はほぼ導電塗料により閉塞され、閉塞率は98%であった。上記正極のスラリーを該正極用電極基板の両面に成形し、プレス後全体厚みが330 μm の正極7を得た。

(セルの作成)

厚さ330 μm の正極7と、160 μm の負極7を用いる以外は実施例1と同様にフィルム型キャパシタを2セル組立てた。ただし、セルの厚みが10mmになるよう積層したところ、正極、負極の枚数は各17枚であった。また、積層枚数は17枚であったため、リチウム金属としては、リチウム金属箔(175 μm 、5.0 \times 7.0 cm^2)を厚さ80 μm のステンレス網に圧着したものをを用い、負極と対向するように電極積層ユニットの上下に2枚配置した。また、正極活物質重量は負極活物質重量の1.96倍である。

(セルの特性評価)

14日間室温にて放置後、1セル分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていたことから、負極活物質の単位重量あたりに650 F/gの静電容量を得るためのリチウムが予備充電されたと判断した。負極活物質と正極活物質の単位重量あたりの静電容量比は7.83となる。

また、残ったセルを4000mAの定電流でセル電圧が3.6Vになるまで充電し、その後3.6Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、400mAの定電流でセル電圧が1.6Vになるまで放電した。この3.6V-1.6Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量及びエネルギー密度を評価した結果を表7に示す。

表7

	セル厚み (mm)	内部抵抗 (m Ω)	セル容量 (mAh)	エネルギー密度 (Wh/l)
実施例6	10.1	4.37	405.2	18.9

電極基板の導電層に水系バインダー、電極活物質層に非水系バインダーを用いても、

実施例 1 と同様に高いエネルギー密度を有する有機電解質キャパシタが得られたが、正極の活性炭から溶剤である NMP を完全に除去することが困難であったため、上記セルは測定終了後に若干ガス発生が見られた。更には同様の理由により、正極単極の静電容量も小さくなったことから、実施例 1 よりも若干エネルギー密度が低い結果となった。

活性炭のように高い比表面積を有する電極から NMP を完全に除去するためには高温、高真空下にて長時間乾燥する必要がある、生産性、環境適合性の面からも好ましくないため、電極活物質層に用いるバインダーは水系がより好ましい。

また、電極基板の導電層に水系バインダーを用い、電極活物質層にも水系バインダーを用いた場合の電極活物質層の塗工において、電極スラリーと導電層との馴染が良すぎて電極集電体の貫通孔より該スラリーが漏れる等の不具合が生じやすい。また、電極活物質層と導電層の密着性にも問題があったことから、本発明においては導電層には非水系バインダーを用い、電極活物質層には水系バインダーを用いるのが最も好ましい。

〔実施例 7〕

（正極 P A S スラリーの製造法）

水溶性レゾール（約 60 % 濃度）／塩化亜鉛／水を重量比で 10 / 25 / 4 の割合で混合した水溶液を 100 mm × 100 mm × 2 mm の型に流し込みその上にガラス板を被せ水分が蒸発しない様にした後、約 100 °C の温度で 1 時間加熱して硬化させた。

該フェノール樹脂を電気炉中に入れ窒素気流下で 40 °C / 時間の速度で昇温して、600 °C まで熱処理を行った。次に該熱処理物を希塩酸で洗った後、水洗し、その後、乾燥することによって板状の P A S を得た。かくして得られた P A S をボールミルで粉砕し平均粒子径が 7 μm の P A S 粉末を得た。該粉末の B E T 法による比表面積値は 1900 m² / g であり、元素分析により、その H / C は 0.21 であった。

上記 P A S 粉末 92 重量部、アセチレンブラック粉体 4 重量部、S B R 4 重量部、カルボキシメチルセルロース 1 重量部、イオン交換水 150 重量部となる組成にて充分混合することによりスラリーを得た。

（正極の単位重量当たりの静電容量測定）

該スラリーをカーボン系導電塗料をコーティングした厚さ 20 μm のアルミニウム箔片面に固形分にして約 7 mg / cm² 程度になるよう塗工し、乾燥、プレス後正極を

得た。上記正極を $1.5 \times 2.0 \text{ cm}^2$ サイズに3枚切り出し、一枚を正極、もう一枚を負極と参照極とした。正極、負極を厚さ $50 \mu\text{m}$ の紙製不織布をセパレーターとして介しキャパシタの模擬セルを組んだ。正極電解液としては、プロピレンカーボネートに、1モル/1の濃度にトリエチルメチルアンモニウム・テトラフルオロボレート (TEM A \cdot BF₄) を溶解した溶液を用いた。

充電電流 10 mA にて 2.5 V まで充電しその後定電圧充電を行い、総充電時間1時間の後、 1 mA にて 0 V まで放電を行った。 $2.0 \text{ V} \sim 1.5 \text{ V}$ 間の放電時間よりセルの単位重量当たりの静電容量を求めたところ 23 F/g であった。また、参照極と正極の電位差より同様に正極の単位重量当たりの静電容量も求めたところ 91 F/g であった。

(正極8の製造法)

厚さ $35 \mu\text{m}$ (気孔率 50%) のアルミニウム製エキスパンドメタル (日本金属工業株式会社製) 両面に非水系のカーボン系導電塗料 (日本アチソン株式会社製: EB-815) をスプレー方式にてコーティングし、乾燥することにより導電層が形成された正極用電極基板を得た。全体の厚みは $45 \mu\text{m}$ であり貫通孔はほぼ導電塗料により閉塞され、閉塞率は 98% であった。上記正極のスラリーを実施例1と同様に該正極集電体の両面に成形し、プレス後全体厚みが $330 \mu\text{m}$ の正極8を得た。

(セルの作成)

厚さ $330 \mu\text{m}$ の該正極8と、実施例1に用いた厚さ $157 \mu\text{m}$ の負極2を用いる以外は実施例1と同様にフィルム型キャパシタを2セル組立てた。ただし、セルの厚みが 10 mm になるよう積層したところ、正極、負極の枚数は各17枚であった。また、積層枚数は17枚であったため、リチウム金属としては、リチウム金属箔 ($195 \mu\text{m}$ 、 $5.0 \times 7.0 \text{ cm}^2$) を厚さ $80 \mu\text{m}$ のステンレス網に圧着したものを扱い、負極と対向するように電極積層ユニットの上下に2枚配置した。正極活物質重量は負極活物質重量の1.65倍である。

(セルの特性評価)

14日間室温にて放置後、1セル分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていたことから、負極活物質の単位重量当たりに 650 F/g の静電容量を得るためのリチウムが予備充電されたと判断した。負極活物質と正極活物質の単位重量当たりの静電

容量比は7.16となる。

また、残ったセルを4000mAの定電流でセル電圧が3.6Vになるまで充電し、その後3.6Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、4000mAの定電流でセル電圧が1.6Vになるまで放電した。この3.6V-1.6Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量及びエネルギー密度を評価した結果を表8に示す。

正極活物質としてPASを用いても、高いエネルギー密度を有する有機電解質キャパシタが得られた。

表8

	セル厚み (mm)	内部抵抗 (mΩ)	セル容量 (mAh)	エネルギー密度 (Wh/l)
実施例7	10.1	4.59	422.2	19.7

〔実施例8〕

(正極9、10、11の製造法)

厚さ35μm(気孔率50%)のアルミニウム製エキスパンドメタル(日本金属工業株式会社製)両面に非水系のカーボン系導電塗料(日本アチソン株式会社製:EB-815)をスプレー方式にてコーティングし、乾燥することにより導電層が形成された正極用電極基板を得た。全体の厚みは45μmであり貫通孔はほぼ導電塗料により閉塞され、閉塞率は98%であった。実施例1に用いた正極のスラリーを正極活物質層の厚みが片面で90μm、142.5μm、170μmになるようダイ方式にて該正極集電体の両面に成形し、プレス後全体厚みが225μm、330μm、385μmの正極9、10、11を得た。ちなみに正極10は実施例1の正極1と同じ電極である。

(セルの作成)

実施例1の厚さ157μmの負極2と、厚さ225μm、330μm、385μmの正極9、10、11を用いる以外は実施例1と同様にフィルム型キャパシタをそれぞれ2セル組立てた。セルの厚みが10mmになるよう積層枚数を決めたところ、正極、負極の枚数は正極9を用いたセルが各21枚、正極10を用いたセルが各17枚、正極1

1を用いたセルが各15枚となった。また、正極活物質重量と負極活物質重量の比は正極9を用いたセルが1.04、正極10を用いたセルが1.65、正極11を用いたセルが1.97であった。リチウム金属としては、正極9を用いたセルが、リチウム金属箔(240 μm 、 $5.0 \times 7.0 \text{ cm}^2$)、正極10を用いたセルが、リチウム金属箔(195 μm 、 $5.0 \times 7.0 \text{ cm}^2$)、正極11を用いたセルが、リチウム金属箔(170 μm 、 $5.0 \times 7.0 \text{ cm}^2$)を厚さ80 μm のステンレス網に圧着したのを用い、負極と対向するように電極積層ユニットの上下に2枚配置した。

(セルの特性評価)

14日間室温にて放置後、それぞれ各1セル分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていたことから、負極活物質の単位重量あたりに650 F/g以上の静電容量を得るためのリチウムが予備充電されたと判断した。負極活物質と正極活物質の単位重量あたりの静電容量比は7.41となる。

また、残ったセルを4000 mAの定電流でセル電圧が3.6 Vになるまで充電し、その後3.6 Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、400 mAの定電流でセル電圧が1.6 Vになるまで放電した。この3.6 V-1.6 Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量及びエネルギー密度を評価した結果を表9に示す。

表9

実施例8	セル厚み (mm)	内部抵抗 (m Ω)	セル容量 (mAh)	エネルギー密度 (Wh/l)
正極9	10.0	3.69	368.4	17.8
正極10	10.1	4.57	409.3	19.1
正極11	9.9	5.14	365.5	17.5

セルの容量は主に電極活物質層の厚み、電極集電体の厚み、セパレータの厚みの比率によって決定される。つまり電極活物質層の比率が高いほどセルの容量は大きくなる。ただし、電極活物質層の比率を高めるため電極活物質層を厚くしすぎると抵抗が大きくなり、逆に容量が取り出せない場合もあるが、それは各種電池の性質や使用方法にもよ

るところである。

本発明の有機電解質キャパシタにおいては、実施例 8 の場合は正極 9 よりも 10、10 よりも 11 のエネルギー密度高いと予想されるが、実際は正極 10 が最も高い結果となった。すなわち、正極厚みが 385 μm と厚くなると容量が得られず、逆に 225 μm と薄くても大きな容量が得られ、かつ内部抵抗が低いセルが得られた。

〔実施例 9〕

（正極集電体の導電層形成）

正極集電体に厚さ 35 μm （気孔率 50%）のアルミニウム製エキスパンドメタル（日本金属工業株式会社製）を用い、該正極集電体の両面に非水系のカーボン系導電塗料（日本アチソン株式会社製：EB-815）をスプレー方式にてコーティングし、乾燥することにより導電層が形成された正極用電極基板を作製した。条件を 4 種類変えることにより貫通孔の閉塞具合を調整し、閉塞率を 50%、70%、85%、95% とした（いずれも導電層を含めた厚みは 45 μm ）。

（正極 12、13、14、15 の製造法）

該正極用電極基板 4 種類に実施例 1 にて使用した正極のスラリーを乾燥後の正極活物質層の厚みが 150 μm になるようダイレクトコンマ方式にて正極用電極基板の片面に塗工した。閉塞率が 95% のものは特に問題なく塗工可能であったが、85% のものはやや裏に水分が抜けるものの、塗工は可能であった。しかしながら、閉塞率 50% と 70% はスラリー自身が貫通孔より漏れてコンマのスリット部にスラリーが詰まり正極集電体が切れてしまった。続いて、閉塞率 85% と 95% のものに関しては裏面もダイレクトコンマ方式により塗工、乾燥後、プレスして全体厚みが 330 μm の正極を得た。

一方、閉塞率 50% と 70% の正極集電体の正極用電極基板に関しては、両面同時のダイ方式にて塗工することにより両面に電極活物質層を成形し、プレス後全体厚みが 330 μm の活性炭正極を得た。閉塞率 50% の集電体を用いた正極を正極 12、閉塞率 70% の集電体を用いた正極を正極 13、閉塞率 85% の集電体を用いた正極を正極 14、閉塞率 95% の集電体を用いた正極を正極 15 とした。

（セルの作成）

厚さ 330 μm の該活性炭正極 12～15 と、実施例 1 に用いた厚さ 150 μm の負

極 1 を用いる以外は実施例 1 と同様にフィルム型キャパシタをそれぞれ 2 セル組立てた。ただし、セルの厚みが 10 mm になるよう積層したところ、正極、負極の枚数は各 17 枚であった。また、積層枚数は 17 枚であったため、いずれもリチウム金属としては、リチウム金属箔 ($195 \mu\text{m}$ 、 $5.0 \times 7.0 \text{ cm}^2$) を厚さ $80 \mu\text{m}$ のステンレス網に圧着したものをを用い、負極と対向するように電極積層ユニットの上下に 2 枚配置した。

(セルの特性評価)

14 日間室温にて放置後、それぞれ 1 セル分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていたことから、負極活物質の単位重量あたりに 650 F/g 以上の静電容量を得るためのリチウムが予備充電されたと判断した。負極活物質と正極活物質の単位重量あたりの静電容量比は 7.41 となる。

また、残ったセルを 4000 mA の定電流でセル電圧が 3.6 V になるまで充電し、その後 3.6 V の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を 1 時間行った。次いで、 4000 mA の定電流でセル電圧が 1.6 V になるまで放電した。この $3.6 \text{ V} - 1.6 \text{ V}$ のサイクルを繰り返し、3 回目の放電においてセル容量及びエネルギー密度を評価した結果を表 10 に示す。

表 10

実施例 9	セル厚み (mm)	内部抵抗 ($\text{m}\Omega$)	セル容量 (mAh)	エネルギー密度 (Wh/l)
正極 12	10.0	4.83	406.2	19.1
正極 13	10.1	4.72	404.6	19.0
正極 14	9.9	4.56	410.5	19.4
正極 15	9.9	4.45	411.2	19.5

同じ活物質のスラリーを用いても、電極集電体の閉塞率が 80% を下回った場合、塗工方法が限定されてしまい好ましくない。例えば、正極 9 や正極 10 のように両面同時にダイ方式にて塗工する場合、電極集電体を垂直方向に巻き上げながら両面から同時に塗工しなければならない。垂直方向の巻き上げに対しては、乾燥器も縦形にしなければ

ならないが、貫通孔を有した電極集電体は強度が弱いため塗工後の乾燥ゾーンを長くすると電極の自重に耐えきれずに電極集電体がきれてしまうこともある。従って乾燥ゾーンを短くして塗工速度を遅くしなければならず、生産性が悪い。更には、塗工精度も落ちることから生産歩留も低下してしまう。

一方、正極 1 1 や正極 1 2 のように閉塞率が 80 % 以上の場合、裏面からの漏れがほとんどないため汎用のダイレクトコンマ方式やダイ方式にて片面ずつの塗工が可能であり、塗工速度も速く生産性、精度が高い。実施例 9 の結果でも両面同時塗工した正極 9、10 よりも片面ずつ塗工した正極 1 1、1 2 の方がやや内部抵抗が小さくなったので、貫通孔を導電材料により閉塞させ、閉塞率を 80 % 以上、好ましくは 90 % 以上にすることが生産性、性能向上において望ましい。

〔実施例 10〕

(負極 8、9、10、11、12 の製造法)

実施例 1 で用いた厚さ $25\ \mu\text{m}$ (気孔率 50 %) の銅製エキスパンドメタル (日本金属工業株式会社製) 両面に非水系のカーボン系導電塗料 (日本アチソン株式会社製: EB-815) をスプレー方式にてコーティングし、乾燥することにより導電層が形成された負極用電極基板を得た。全体の厚みは $35\ \mu\text{m}$ であり貫通孔はほぼ導電塗料により閉塞され、閉塞率は 98 % であった。実施例 1 に用いた負極のスラリーを負極活物質層の厚みが片面で $25\ \mu\text{m}$ 、 $35\ \mu\text{m}$ 、 $55\ \mu\text{m}$ 、 $8.0\ \mu\text{m}$ 、 $120\ \mu\text{m}$ になるようダイ方式にて該負極集電体の両面に成形し、プレス後全体厚みが $85\ \mu\text{m}$ 、 $105\ \mu\text{m}$ 、 $145\ \mu\text{m}$ 、 $195\ \mu\text{m}$ 、 $275\ \mu\text{m}$ の負極 8、9、10、11、12 を得た。

(セルの作成)

実施例 8 の厚さ $225\ \mu\text{m}$ の正極 9 と、厚さ $85\ \mu\text{m}$ 、 $105\ \mu\text{m}$ 、 $145\ \mu\text{m}$ 、 $195\ \mu\text{m}$ 、 $275\ \mu\text{m}$ の負極 8、9、10、11、12 を用いる以外は実施例 1 と同様にフィルム型キャパシタをそれぞれ 2 セル組立てた。セルの厚みが 10 mm になるよう積層枚数を決めたところ、正極、負極の枚数は負極 8 を用いたセルが各 26 枚、負極 9 を用いたセルが各 24 枚、負極 10 を用いたセルが各 21 枚、負極 11 を用いたセルが各 19 枚、負極 12 を用いたセルが各 16 枚となった。

また、正極活物質重量と負極活物質重量の比は負極 8 を用いたセルが 2.40、負極

9を用いたセルが1.71、負極10を用いたセルが1.09、負極11を用いたセルが0.75、負極12を用いたセルが0.50であった。リチウム金属としては、負極8を用いたセルが、リチウム金属箔（130 μ m、5.0 \times 7.0cm²）、負極9を用いたセルが、リチウム金属箔（165 μ m、5.0 \times 7.0cm²）、負極10を用いたセルが、リチウム金属箔（230 μ m、5.0 \times 7.0cm²）、負極11を用いたセルが、リチウム金属箔（300 μ m、5.0 \times 7.0cm²）、負極12を用いたセルが、リチウム金属箔（380 μ m、5.0 \times 7.0cm²）を厚さ80 μ mのステンレス網に圧着したものをいい、負極と対向するように電極積層ユニットの上下に2枚配置した。

（セルの特性評価）

14日間室温にて放置後、それぞれ各1セル分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていたことから、負極活物質の単位重量あたりに650F/g以上の静電容量を得るためのリチウムが予備充電されたと判断した。負極活物質と正極活物質の単位重量あたりの静電容量比は7.41となる。

また、残ったセルを4000mAの定電流でセル電圧が3.6Vになるまで充電し、その後3.6Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、400mAの定電流でセル電圧が1.6Vになるまで放電した。この3.6V-1.6Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量及びエネルギー密度を評価した結果を表11に示す。

表11

実施例10	セル厚み (mm)	内部抵抗 (m Ω)	セル容量 (mAh)	エネルギー密度 (Wh/l)
負極8	10.2	3.02	388.3	17.9
負極9	10.0	3.28	386.8	18.1
負極10	9.9	3.66	365.5	17.5
負極11	10.2	4.11	344.8	16.0
負極12	10.1	4.82	298.9	13.7

実施例 8 の正極活物質層の厚みによる特性の比較と同様に、実施例 10 における負極厚みの比較結果から、本発明の有機電解質キャパシタにおいては電極活物質層の厚みが厚いほど容量が高いわけではなく、最適な厚みが存在する。負極活物質層厚みが厚くても、一般の電気二重層キャパシタよりも高エネルギー密度を有するが、負極活物質層厚みとしては片面で $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。また、正極活物質重量が負極活物質重量よりも重い方がより望ましい。

〔実施例 11〕

（セルの試作）

電解液として、プロピレンカーボネートに 1 モル/l の濃度に LiBF_4 を溶解した溶液を用いる以外は実施例 5 と同様にフィルム型キャパシタを 2 セル組立てた。使用した電極は正極 6（全体厚み： $330\text{ }\mu\text{m}$ ）と負極 2（全体厚み： $157\text{ }\mu\text{m}$ ）である。

ただし、セルの厚みが 10 mm になるよう積層したところ、正極、負極の枚数は各 17 枚であった。また、積層枚数は 17 枚であったため、リチウム金属としては、リチウム金属箔（ $195\text{ }\mu\text{m}$ 、 $5.0 \times 7.0\text{ cm}^2$ ）を厚さ $80\text{ }\mu\text{m}$ のステンレス網に圧着したものを扱い、負極と対向するように電極積層ユニットの上下に 2 枚配置した。

（セルの特性評価）

14 日間室温にて放置後、1 セル分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていたことから、負極活物質の単位重量あたりに 650 F/g の静電容量を得るためのリチウムが予備充電されたと判断した。負極活物質と正極活物質の単位重量あたりの静電容量比は 4.94 となる。

また、残ったセルを 4000 mA の定電流でセル電圧が 3.6 V になるまで充電し、その後 3.6 V の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を 1 時間行った。次いで、 4000 mA の定電流でセル電圧が 1.6 V になるまで放電した。この $3.6\text{ V} - 1.6\text{ V}$ のサイクルを繰り返し、3 回目の放電においてセル容量及びエネルギー密度を評価した結果を表 12 に示す。

リチウム塩として LiBF_4 を、非プロトン性有機溶媒としてプロピレンカーボネートを用いた場合、内部抵抗が多少大きくなるものの、大きなエネルギー密度が得られた。

表 1 2

	セル厚み (mm)	内部抵抗 (mΩ)	セル容量 (mAh)	エネルギー密度 (Wh/l)
実施例 1 1	1 0 . 1	6 . 6 5	5 5 3 . 2	2 5 . 8

〔実施例 1 2〕

(エッチングによる負極集電体の製造法)

厚さ 14 μm の銅箔（日本製箔株式会社製）の片面（表面）に非水系導電塗料（バインダー：ポリアミドイミド）をグラビア印刷し、乾燥することにより厚さ 5 μm の導電層を形成した。更にもう片面（裏面）に多数の貫通孔を有するように同様の非水系導電塗料（バインダー：ポリアミドイミド）をグラビア印刷し、乾燥することにより多数の貫通孔を有した厚さ 5 μm の導電層を形成した。貫通孔の直径は 0.5 mm ϕ であり、貫通孔の面積は銅箔の 40 % であった。

続いてこの銅箔にエッチング処理を施すことにより、裏面の導電層の貫通孔部にむき出しになっている銅箔を溶解させることにより、貫通孔を有した負極用電極基板を得た。ただし、銅箔の貫通孔は表面の導電層により閉塞され、閉塞率は 100 % であった。

(エッチングによる正極集電体の製造法)

厚さ 30 μm のアルミニウム箔（日本製箔株式会社製）の片面（表面）に非水系導電塗料（バインダー：ポリアミドイミド）をグラビア印刷し、乾燥することにより厚さ 5 μm の導電層を形成した。更にもう片面（裏面）に多数の貫通孔を有するように同様の非水系導電塗料（バインダー：ポリアミドイミド）をグラビア印刷し、乾燥することにより多数の貫通孔を有した厚さ 5 μm の導電層を形成した。貫通孔の直径は 0.4 mm ϕ であり、貫通孔の面積はアルミニウム箔の 25 % であった。

続いてこのアルミニウム箔にエッチング処理を施すことにより、裏面の導電層の貫通孔部にむき出しになっているアルミニウム箔を溶解させることにより、貫通孔を有した正極用電極基板を得た。ただし、アルミニウム箔の貫通孔は表面の導電層により閉塞され、閉塞率は 100 % であった。

(負極 1 3 の製造法)

実施例 1 に用いた負極のスラリーをダイレクトコンマ方式により、該負極用電極基板（厚さ $24\text{ }\mu\text{m}$ ）の両面に負極活物質層の厚さが片面で $57.5\text{ }\mu\text{m}$ になるよう塗工、乾燥し、プレス後の全体厚みが $139\text{ }\mu\text{m}$ の負極 13 を得た。

（正極 16 の製造法）

実施例 1 に用いた正極のスラリーをダイレクトコンマ方式により、該正極用電極基板（厚さ $40\text{ }\mu\text{m}$ ）の両面に正極活物質層の厚さが片面で $142.5\text{ }\mu\text{m}$ になるよう塗工、乾燥し、プレス後の全体厚みが $325\text{ }\mu\text{m}$ の正極 16 を得た。

（セルの作成）

電極面積がそれぞれ、 $7.0 \times 800\text{ cm}^2$ になるようリボン状にカットした後、正極集電体、負極集電体の接続端子溶接部に、予めシール部分にシーラントフィルムを熱融着した巾 10 mm 、長さ 50 mm 、厚さ 0.2 mm のアルミニウム製正極端子及び巾 10 mm 、長さ 50 mm 、厚さ 0.2 mm の銅製負極端子がそれぞれ反対側になるよう溶接し、セパレータとして厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ のセルロース／レーヨン混合不織布を用いて、第 15 図に示したように楕円状に捲回の後プレス成形し電極捲回ユニットを得た。

リチウム金属としては、リチウム金属箔（ $180\text{ }\mu\text{m}$ 、 $5.0 \times 7.0\text{ cm}^2$ ）を厚さ $80\text{ }\mu\text{m}$ のステンレス網に圧着したものをを用い、電極捲回ユニットの上下に 2 枚配置した。リチウムを圧着したステンレス網はそれぞれ銅製負極端子に溶接した。

該電極捲回ユニットを 5 mm 深絞りした外装フィルム 2 枚（トータル 10 mm のスペース）の内部へ設置した。外装ラミネートフィルムの端子部 2 辺と他の 1 辺を熱融着した後、電解液としてエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート及びプロピレンカーボネートを重量比で $3 : 4 : 1$ とした混合溶媒に、 1 mol/l の濃度に LiPF_6 を溶解した溶液を真空含浸させた後、残り 1 辺を減圧下にて熱融着し、真空封止を行うことによりフィルム型キャパシタをそれぞれ 2 セル組立てた。

（セルの特性評価）

14 日間室温にて放置後、1 セル分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていたことから、負極活物質の単位重量あたりに 650 F/g の静電容量を得るためのリチウムが予備充電されたと判断した。負極活物質と正極活物質の単位重量当たりの静電容量比は 7.41 となる。

また、残ったセルを 4000 mA の定電流でセル電圧が 3.6 V になるまで充電し、

その後、3.6 Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、400 mAの定電流でセル電圧が1.6 Vになるまで放電した。この3.6 V－1.6 Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量及びエネルギー密度を評価した結果を表13に示す。

表13

	セル厚み (mm)	内部抵抗 (mΩ)	セル容量 (mAh)	エネルギー密度 (Wh/l)
実施例12	10.1	4.82	386.2	19.7

本発明の実施の形態2である巻き込み型構造でも、積層型同様に高いエネルギー密度が得られた。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明の有機電解質キャパシタは、正極、負極、並びに、リチウムイオンを移送可能な電解質を備えた有機電解質キャパシタであって、正極が、正極活物質としてリチウムイオン及びアニオンを可逆的に担持可能な物質を含有するとともに、負極が負極活物質としてリチウムイオンを可逆的に担持可能な物質を含有し、その電極が、表裏面を貫通する貫通孔を備えた電極集電体上に導電性材料による導電層を形成し、その上に正極、または負極活物質層を形成する電極であり、表裏面を貫通する貫通孔を備えた電極集電体の厚さを薄くし、加えて導電層、活物質層を薄くて強度的に安定な物することにより、高エネルギー密度を保持しながら、高出力を確保できるキャパシタを実現したものである。

また、電極集電体として、無孔金属箔に導電層を形成した後、エッチングにより金属箔に貫通孔を形成した電極集電体を用いると、電極集電体の薄膜化がより容易となる。また、正極集電体及び負極集電体の貫通孔の80%以上を導電性材料により閉塞した場合には、導電層や活物質層の保持性を高め、内部抵抗が低く、高信頼性を有した高出力の有機電解質キャパシタを実現できる。更に、特定の組み合わせの導電層バインダーと活物質層バインダーや、特定の正極活物質、特定の負極活物質を用いることにより、こ

これらの効果をより一層高めることができる。

(産業上の利用可能性)

かかる特徴を有する本発明の有機電解質キャパシタは、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、燃料電池車などの駆動用蓄電源または補助用蓄電源として極めて有効である。また、電動自転車、電動スクータ、電動車椅子などの駆動用蓄電源や補助用蓄電源などとしても好適に用いられる。更に、これらのキャパシタは、ソーラーエネルギーの蓄電装置、風力発電の蓄電装置などの各種エネルギーの貯蔵装置として、あるいは、無停電電源装置、家庭用電気器具の蓄電源などとしても、好適に用いることができる。

請 求 の 範 囲

1. 正極、負極、並びに、リチウムイオンを移送可能な電解質を備えた有機電解質キャパシタであって、

前記正極が、正極活物質としてリチウムイオン及び／又はアニオンを可逆的に担持可能な物質を含有するとともに、前記負極が負極活物質としてリチウムイオンを可逆的に担持可能な物質を含有し、前記正極及び負極は、表裏面を貫通する貫通孔を備えた電極集電体上に導電性材料による導電層を具備する電極基板上に、正極活物質層または負極活物質層を具備する電極であり、前記負極にリチウムを電気化学的に担持させていることを特徴とする有機電解質キャパシタ。

2. 前記電極基板は、無孔金属箔の片面に、導電性材料からなる多数の貫通孔を有する第1の導電層を形成し、もう片面に導電性材料からなる無孔または貫通孔を有する第2の導電層を形成して三層構造の積層体を形成した後、前記積層体をエッチングすることにより前記無孔金属箔に貫通孔を形成した電極基板であることを特徴とする請求の範囲1記載の有機電解質キャパシタ。

3. 前記電極集電体の貫通孔の80%以上が、前記導電性材料により、閉塞されていることを特徴とする、請求の範囲1または2記載の有機電解質キャパシタ。

4. 前記電極集電体が、銅またはアルミニウムのどちらかを主成分とする電極集電体であることを特徴とする請求の範囲1～3のいずれかひとつに記載の有機電解質キャパシタ。

5. 前記導電層が、導電材及び非水系バインダーを含む導電性材料からなり、前記正極活物質層が、正極活物質及び水系バインダーを含み、前記負極活物質層が、負極活物質及び水系バインダーを含むことを特徴とする請求の範囲1～4のいずれかひとつに記載の有機電解質キャパシタ。

6. 前記電解質がリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液であることを特徴とする、請求の範囲1～5のいずれかひとつに記載の有機電解質キャパシタ。

7. 前記負極活物質の単位重量当たりの静電容量が、正極活物質の単位重量当たりの静電容量の3倍以上であり、かつ、正極活物質重量が負極活物質重量よりも大きいことを特徴とする、請求の範囲1～6のいずれかひとつに記載の有機電解質キャパシタ。

8. 前記正極及び負極からなる電極対を捲回することにより構成されていることを特

徴とする請求の範囲 1～7 のいずれかひとつに記載の有機電解質キャパシタ。

9. 前記正極及び負極からなる電極対を積層することにより構成されていることを特徴とする、請求の範囲 1～7 のいずれかひとつに記載の有機電解質キャパシタ。

10. 前記負極活物質が、芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって、水素原子／炭素原子の原子比が 0.50～0.05 であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体であることを特徴とする、請求の範囲 1～9 のいずれかひとつに記載の有機電解質キャパシタ。

11. 前記正極活物質が、メソポアカーボンであることを特徴とする請求の範囲 1～10 のいずれかひとつに記載の有機電解質キャパシタ。

12. 前記電極集電体が、厚さ 10～39 μm 、気孔率 10～90 % であることを特徴とする請求の範囲 1～11 のいずれかひとつに記載の有機電解質キャパシタ。

13. 前記正極における導電層の厚さが片面で 1～20 μm 、正極活物質層の厚さが片面で 50～175 μm であり、正極全体の厚さが 110～360 μm であり、かつ、前記負極における導電層の厚さが片面で 1～20 μm 、負極活物質層の厚さが片面で 15～100 μm であり、負極全体の厚さが 40～210 μm である請求の範囲 1～12 のいずれかひとつに記載の有機電解質キャパシタ。

14. 請求の範囲 1～13 のいずれかひとつに記載の有機電解質キャパシタを装備した電気機器。

15. 電極活物質及びバインダーを含有する電極材料を塗付することにより電極を形成するための電極基板であって、表裏面を貫通する貫通孔を備えた電極集電体の少なくとも片面に導電性材料からなる導電層を具備することを特徴とする電極基板。

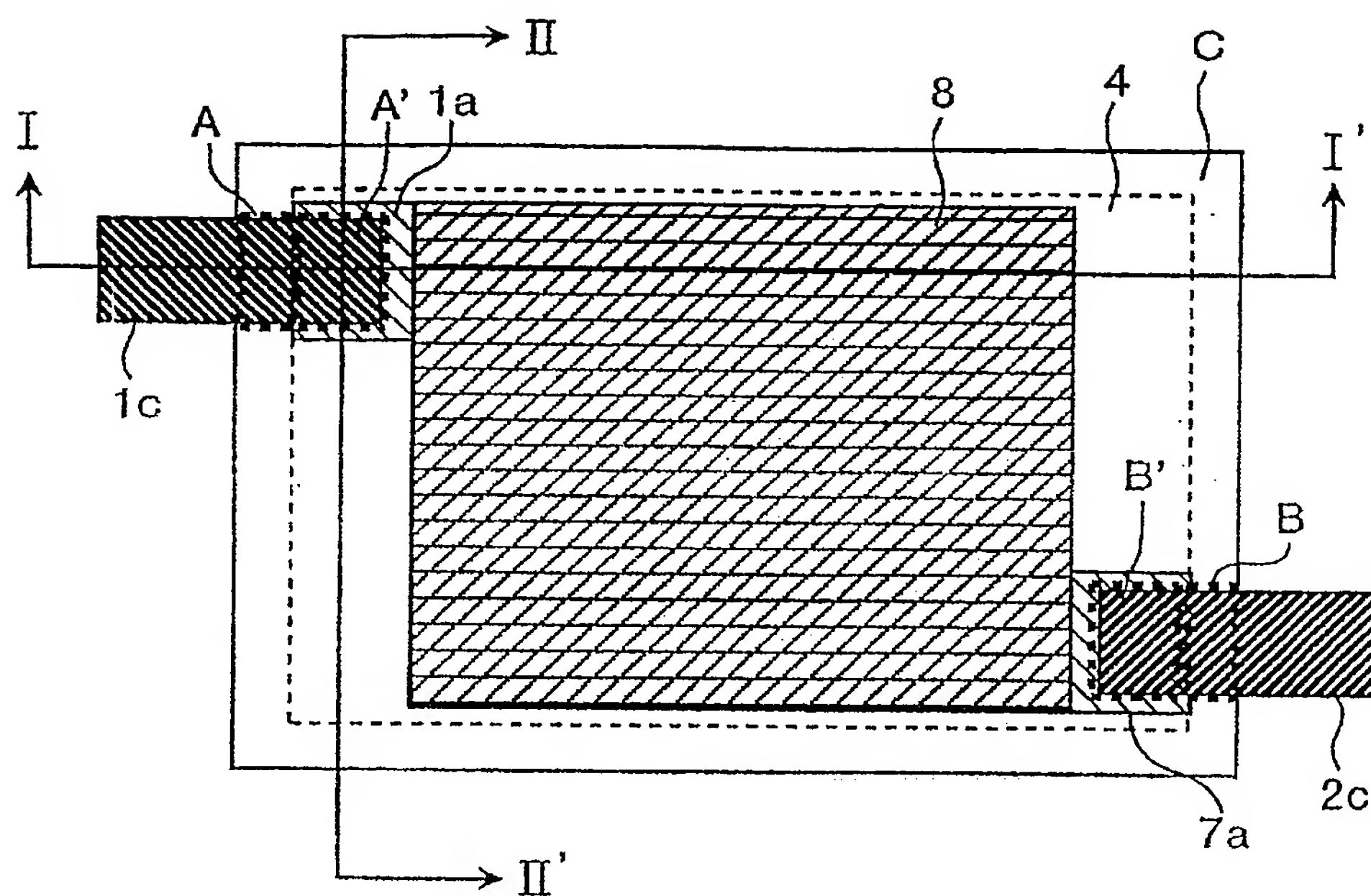
16. 正極、負極、並びに、リチウムイオンを移送可能な電解質を備えた蓄電装置であって、

前記正極が、正極活物質としてリチウムイオン及び／又はアニオンを可逆的に担持可能な物質を含有するとともに、

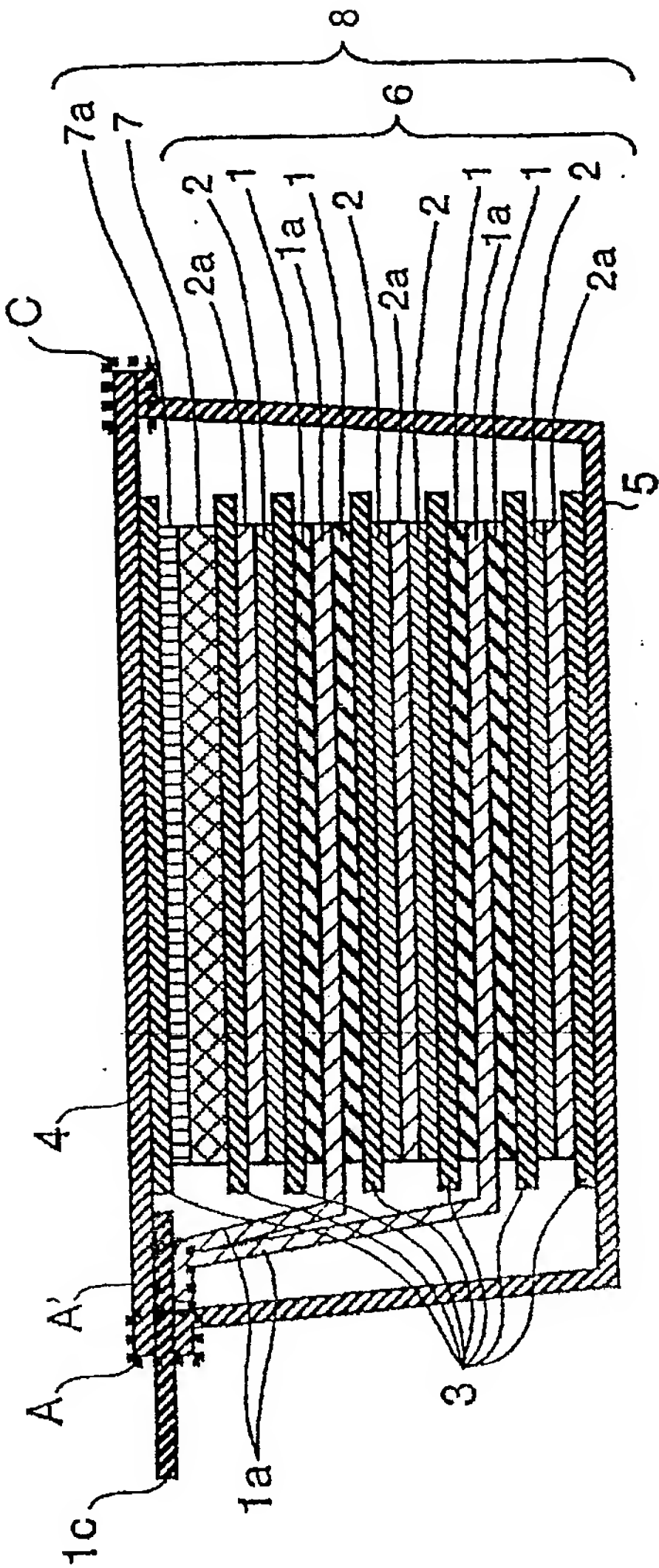
前記負極が負極活物質としてリチウムイオンを可逆的に担持可能な物質を含有し、

前記正極及び負極は、表裏面を貫通する貫通孔を備えた電極集電体上に導電性材料による導電層を具備し、その上に正極活物質層または負極活物質層を具備する電極であることを特徴とする蓄電装置。

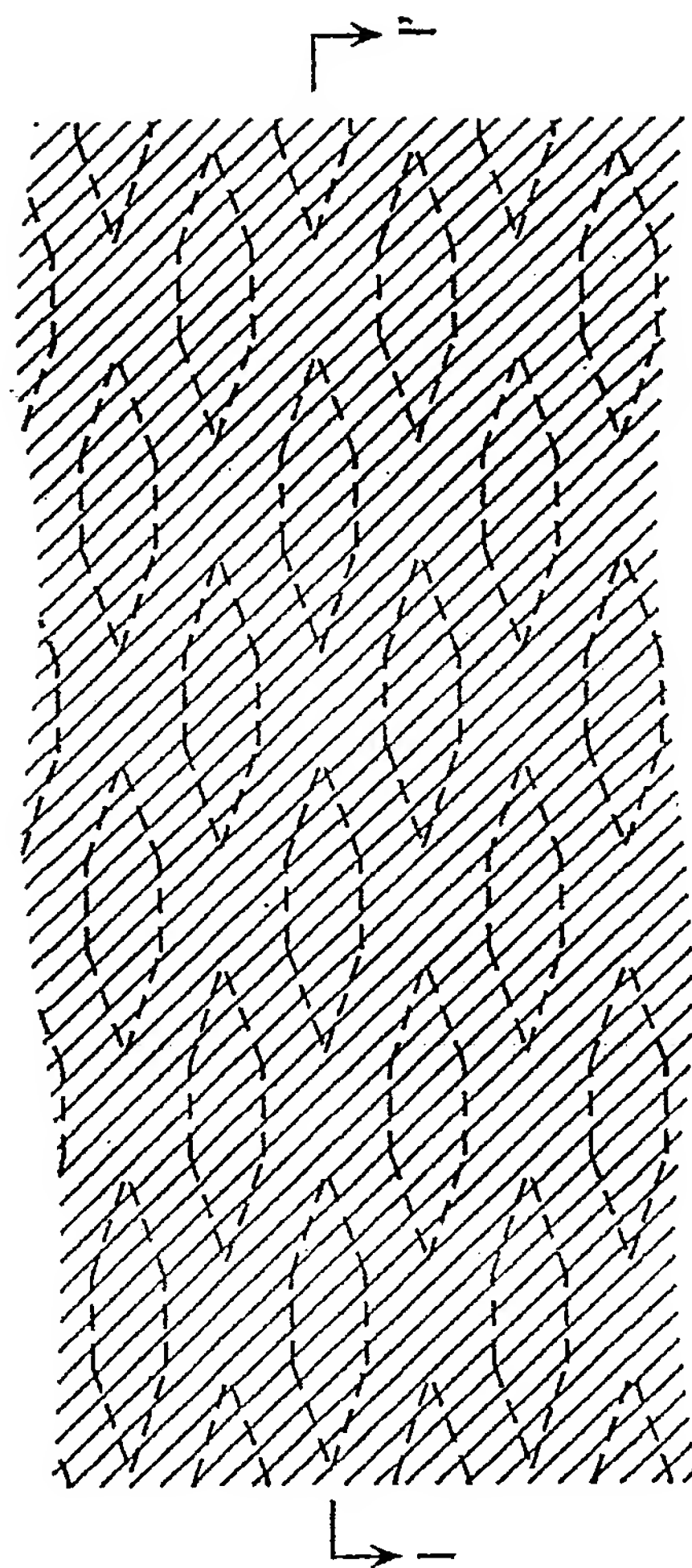
第2図



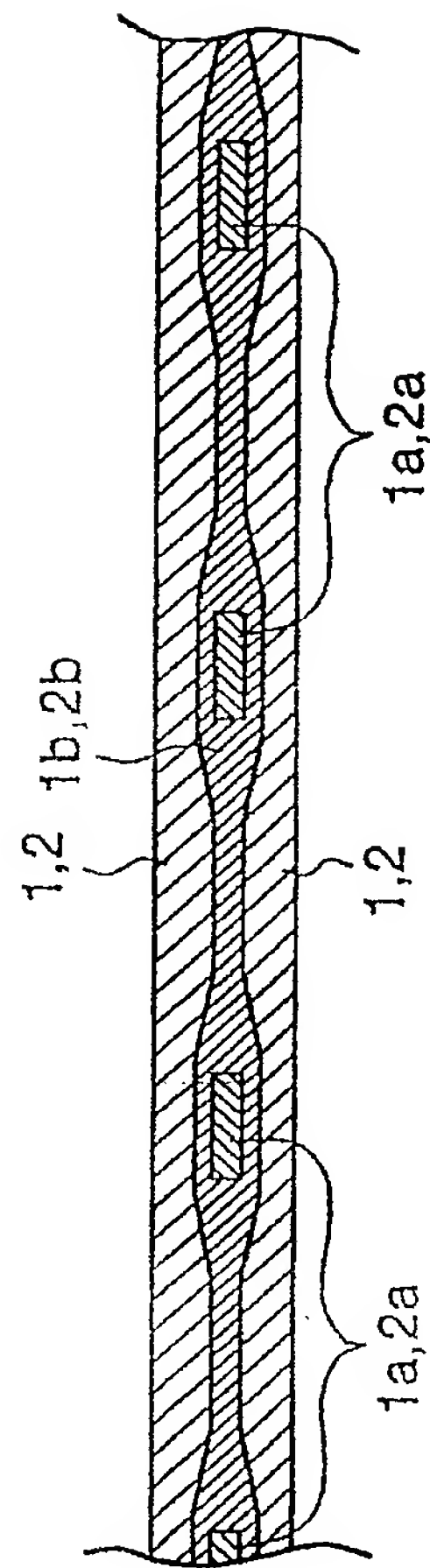
第3図



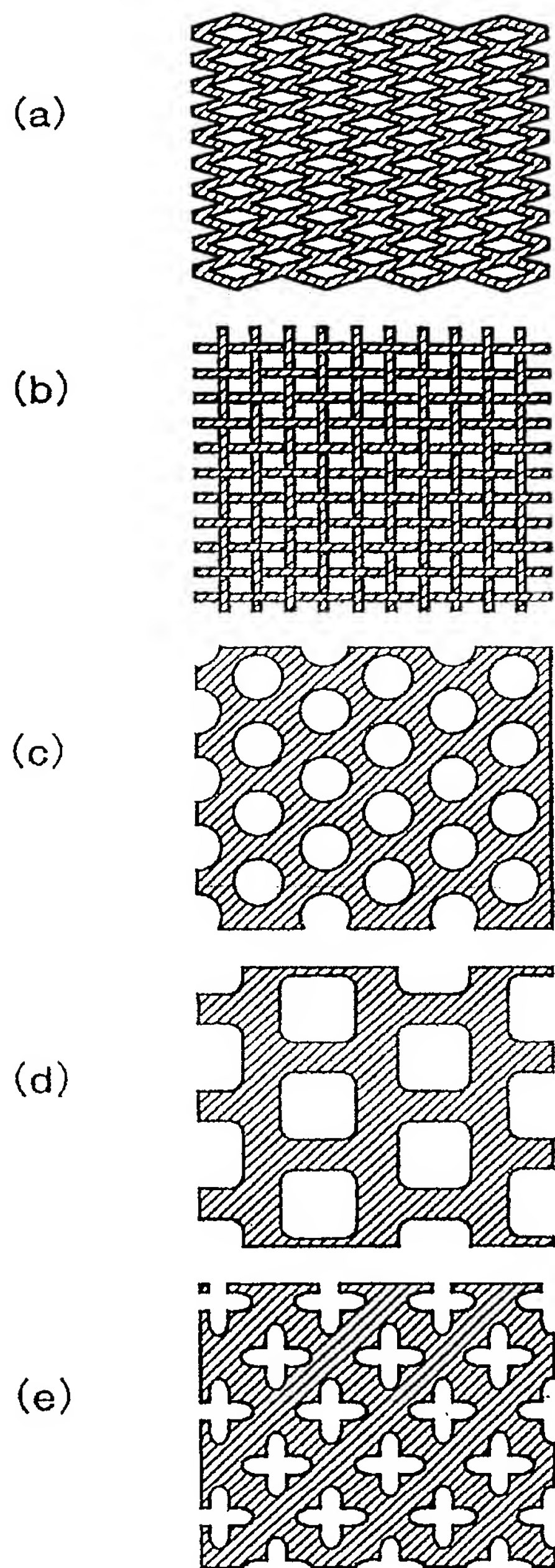
第 5 図



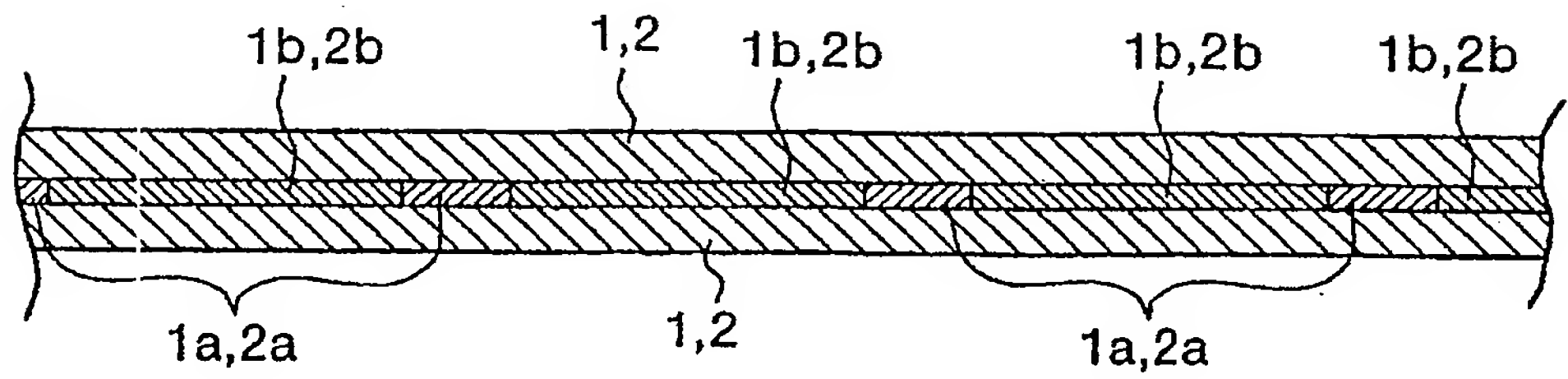
第 6 図



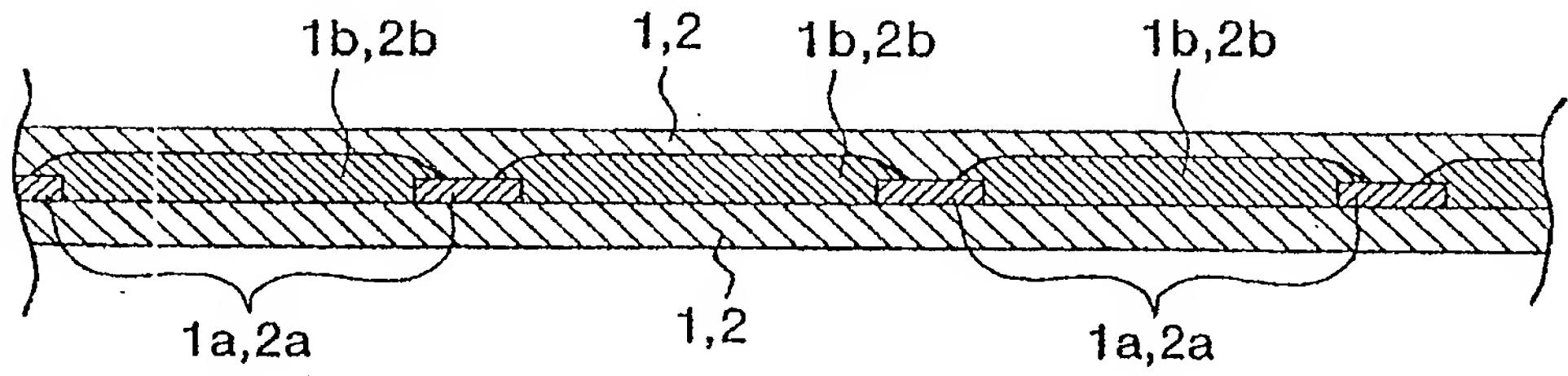
第7図



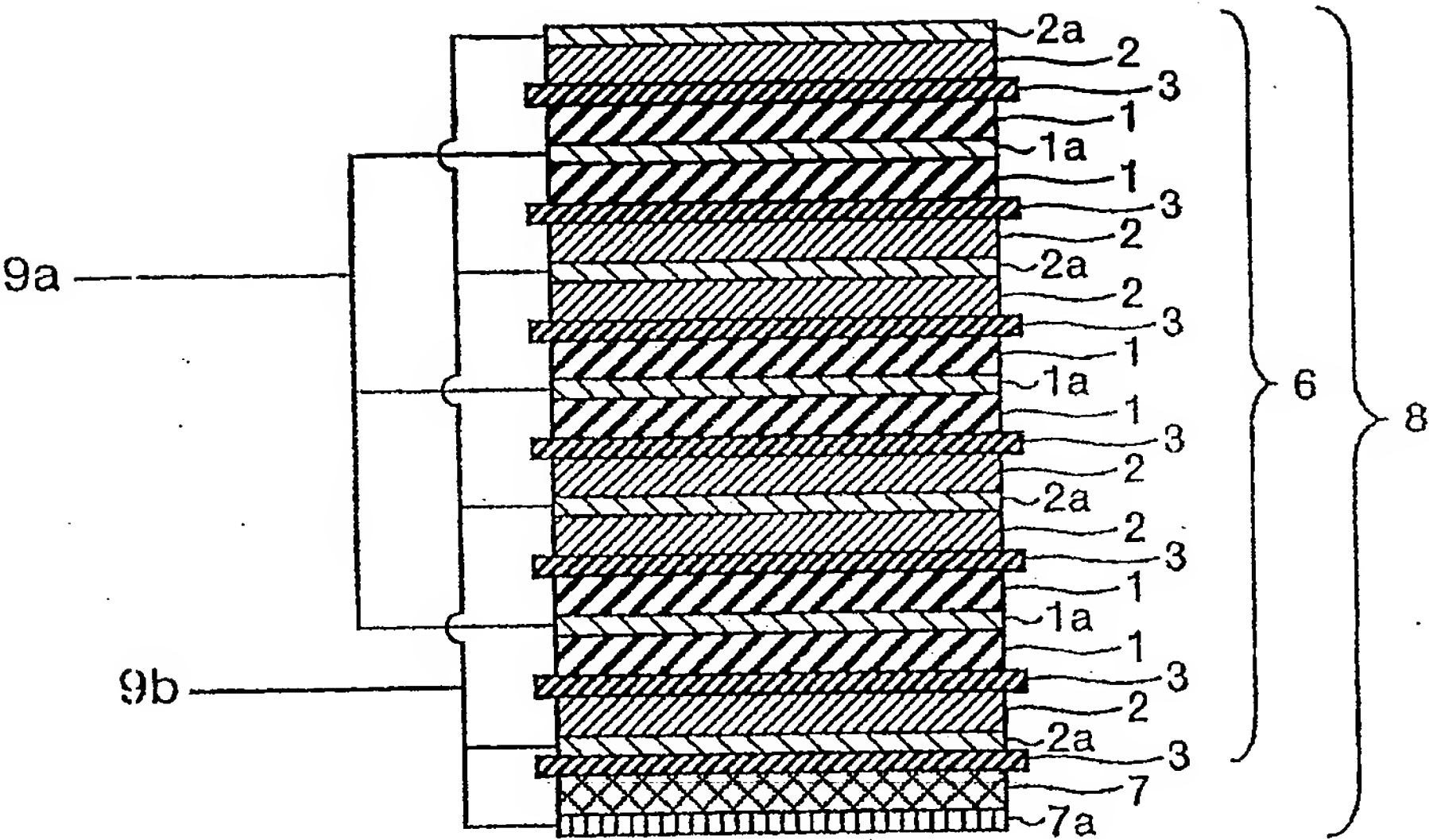
第 3 図



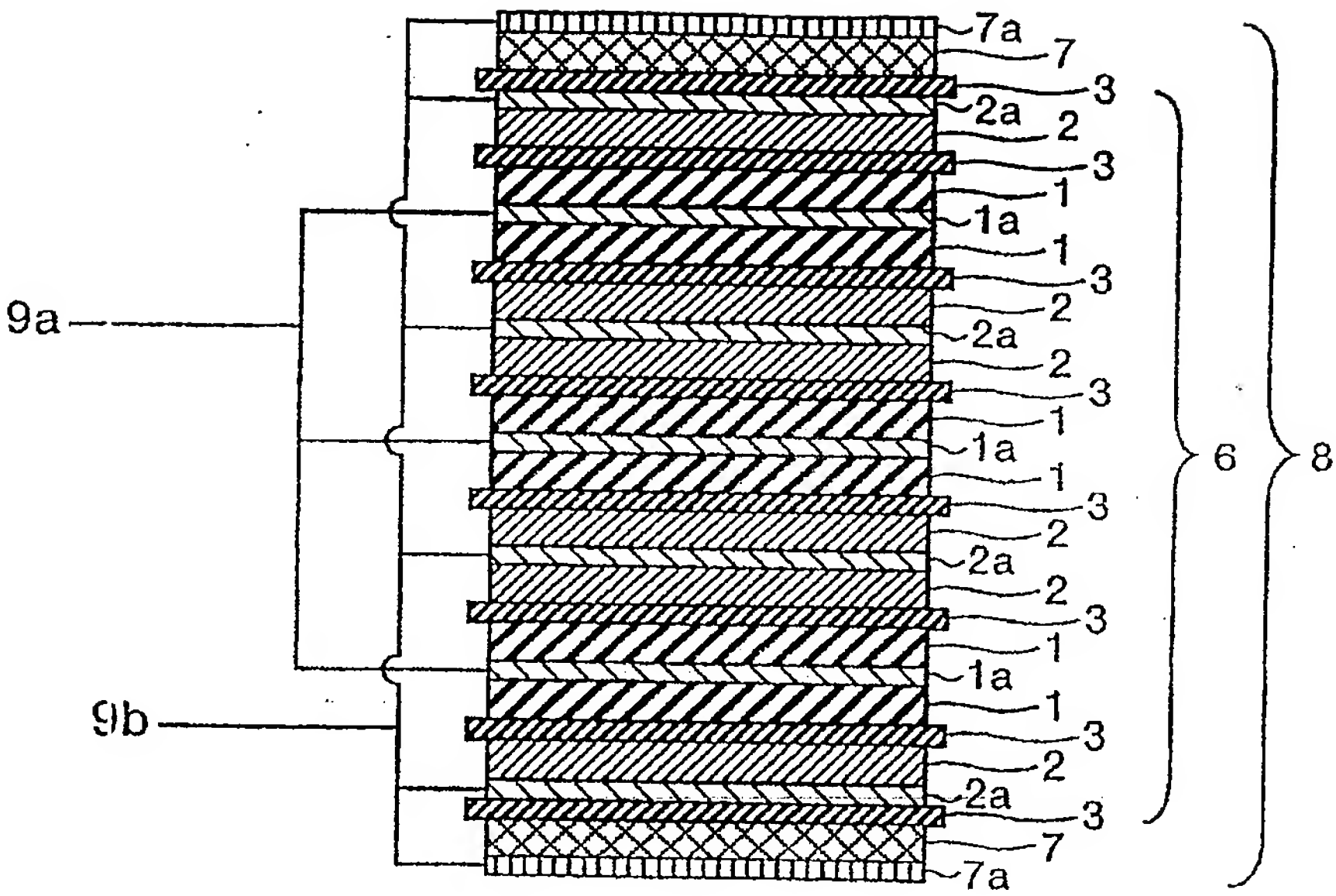
第 9 図



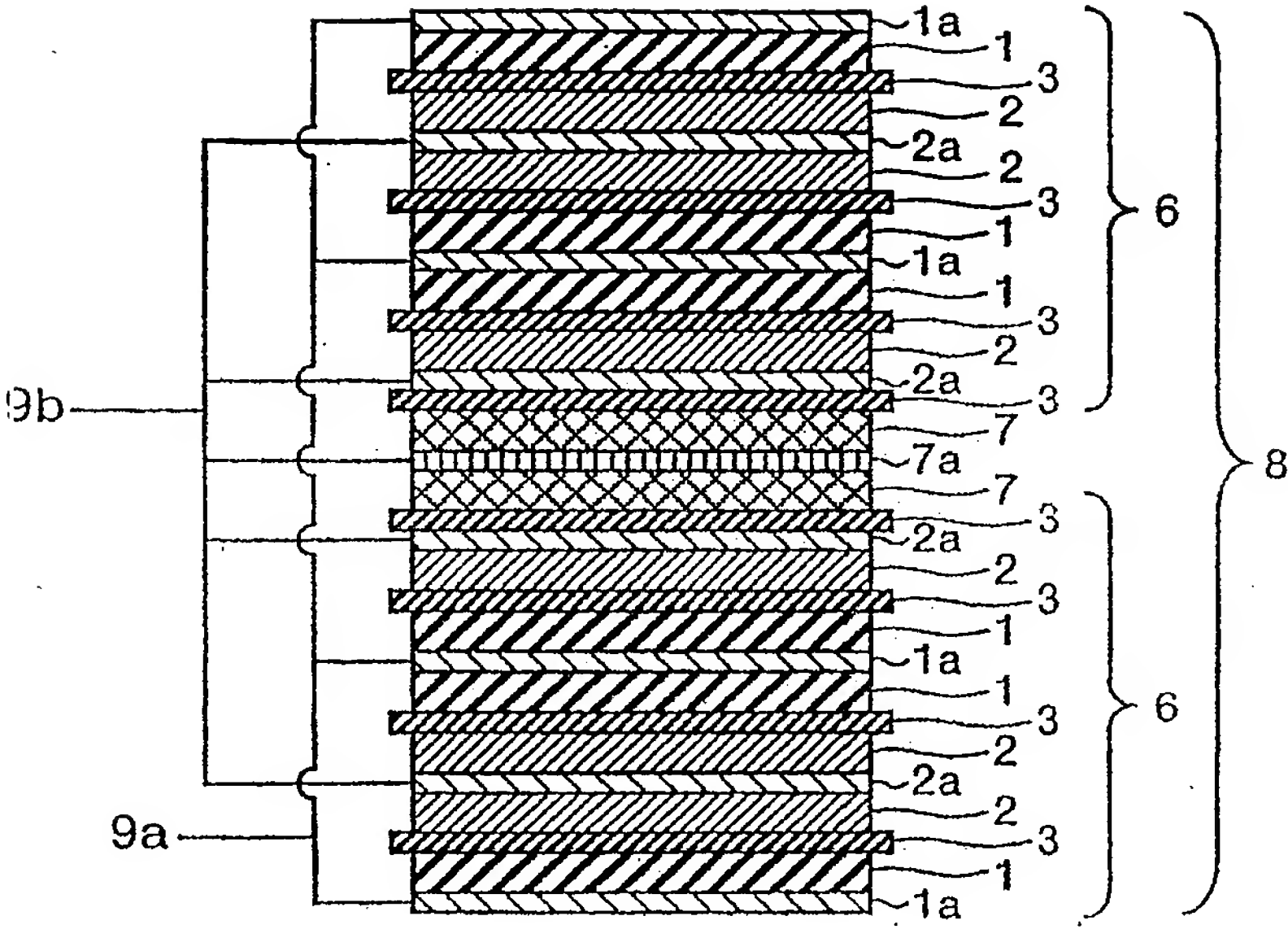
第 1 0 図



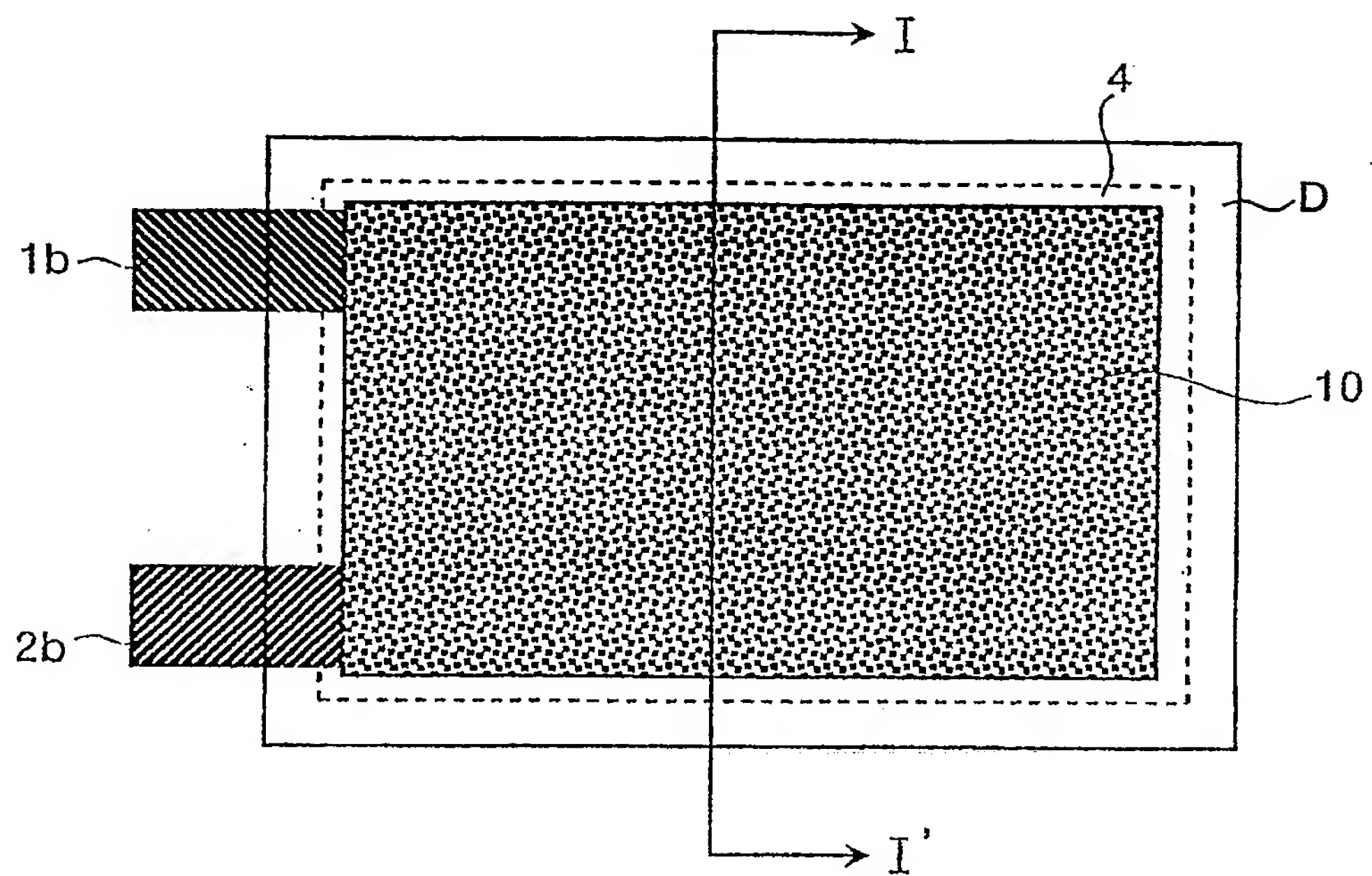
第11図



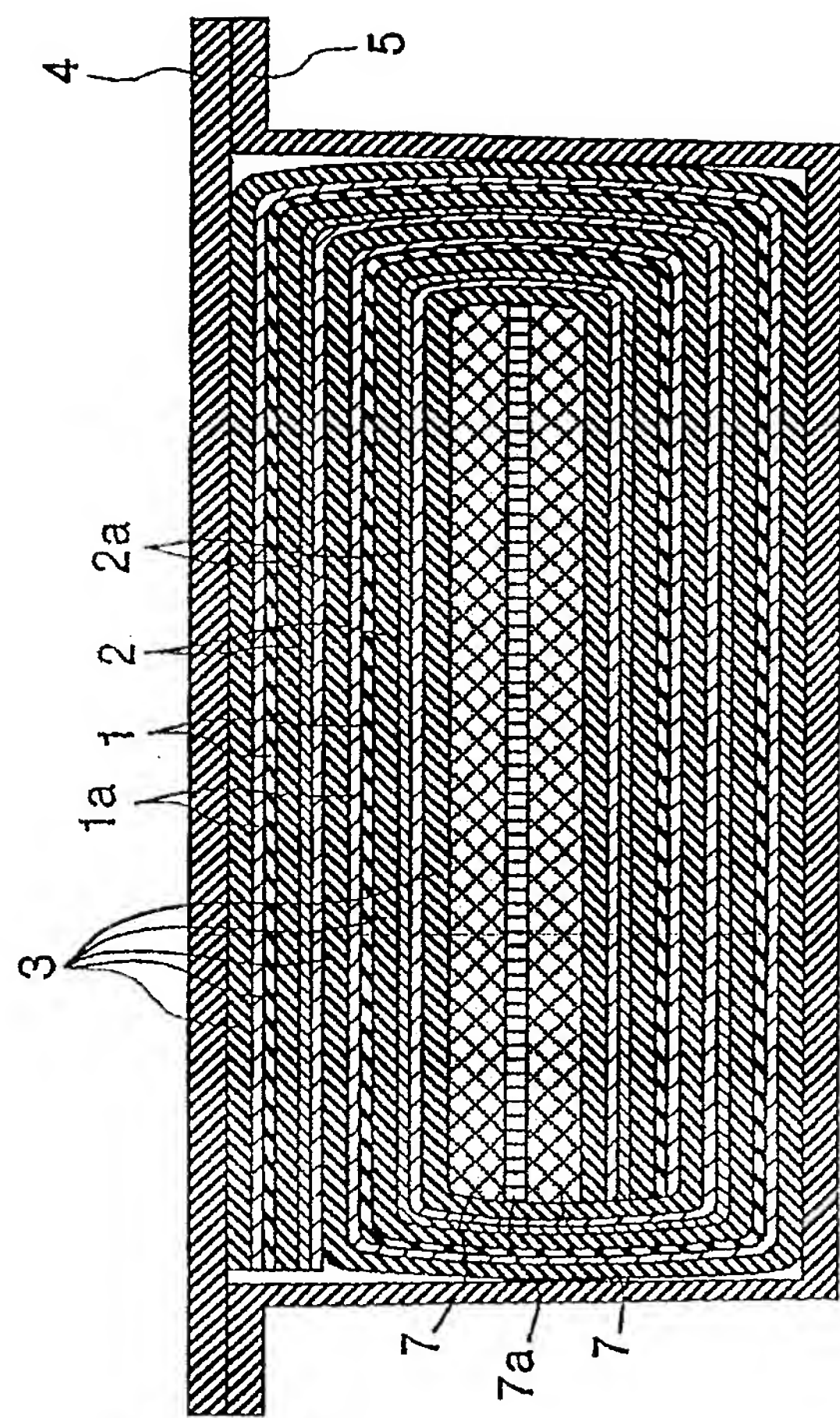
第 1 2 図



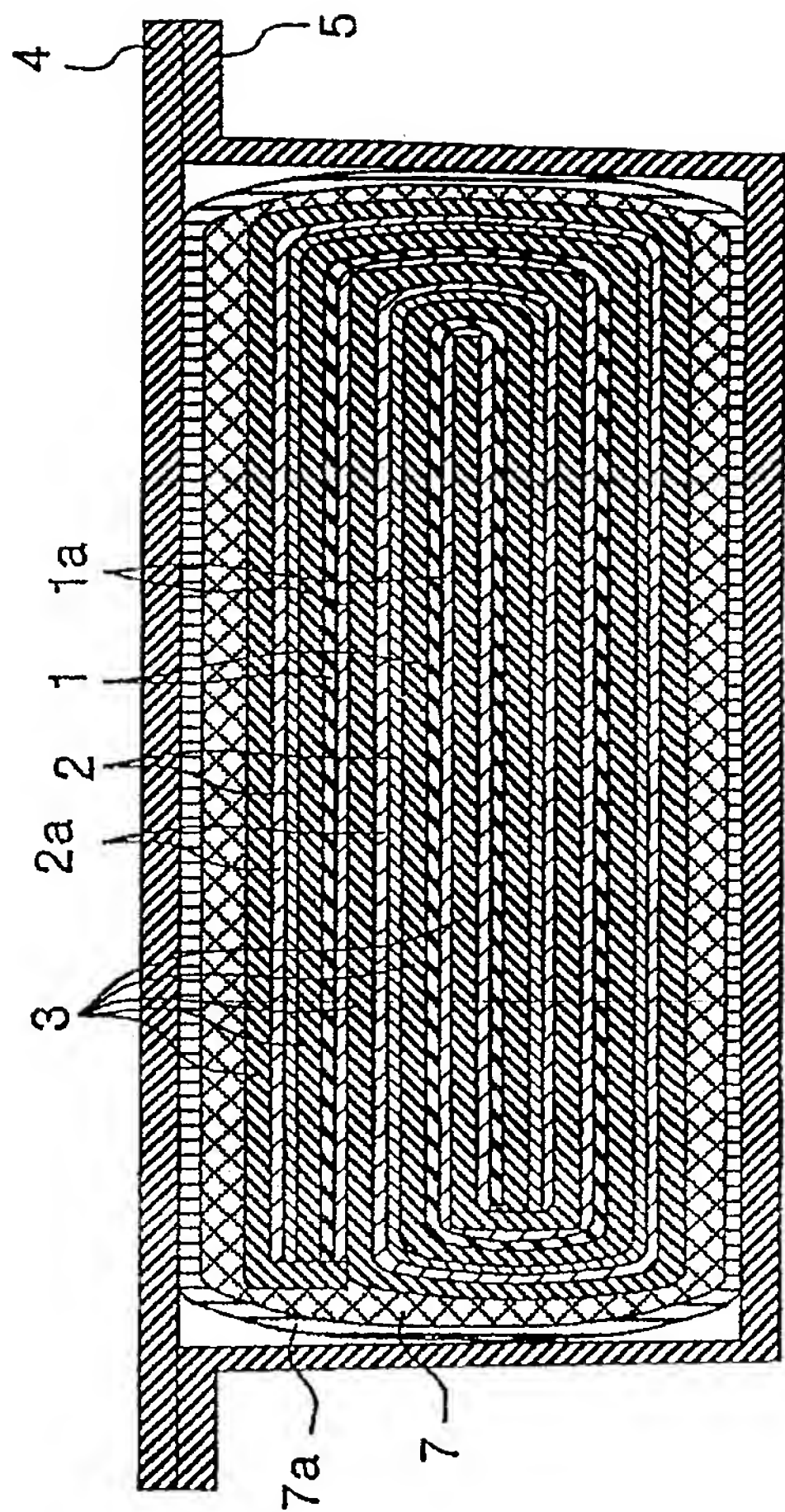
第13図



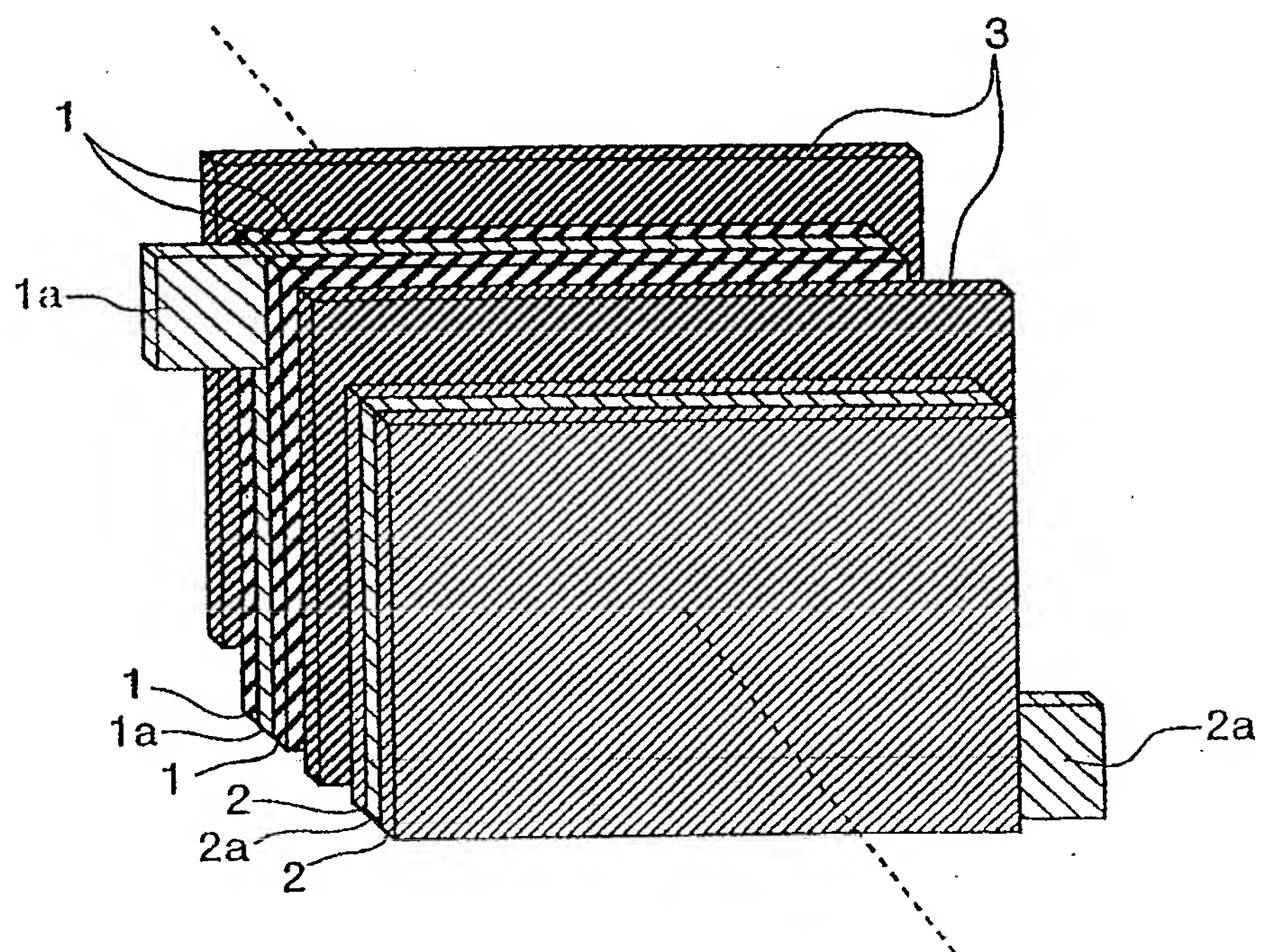
第 1 4 図



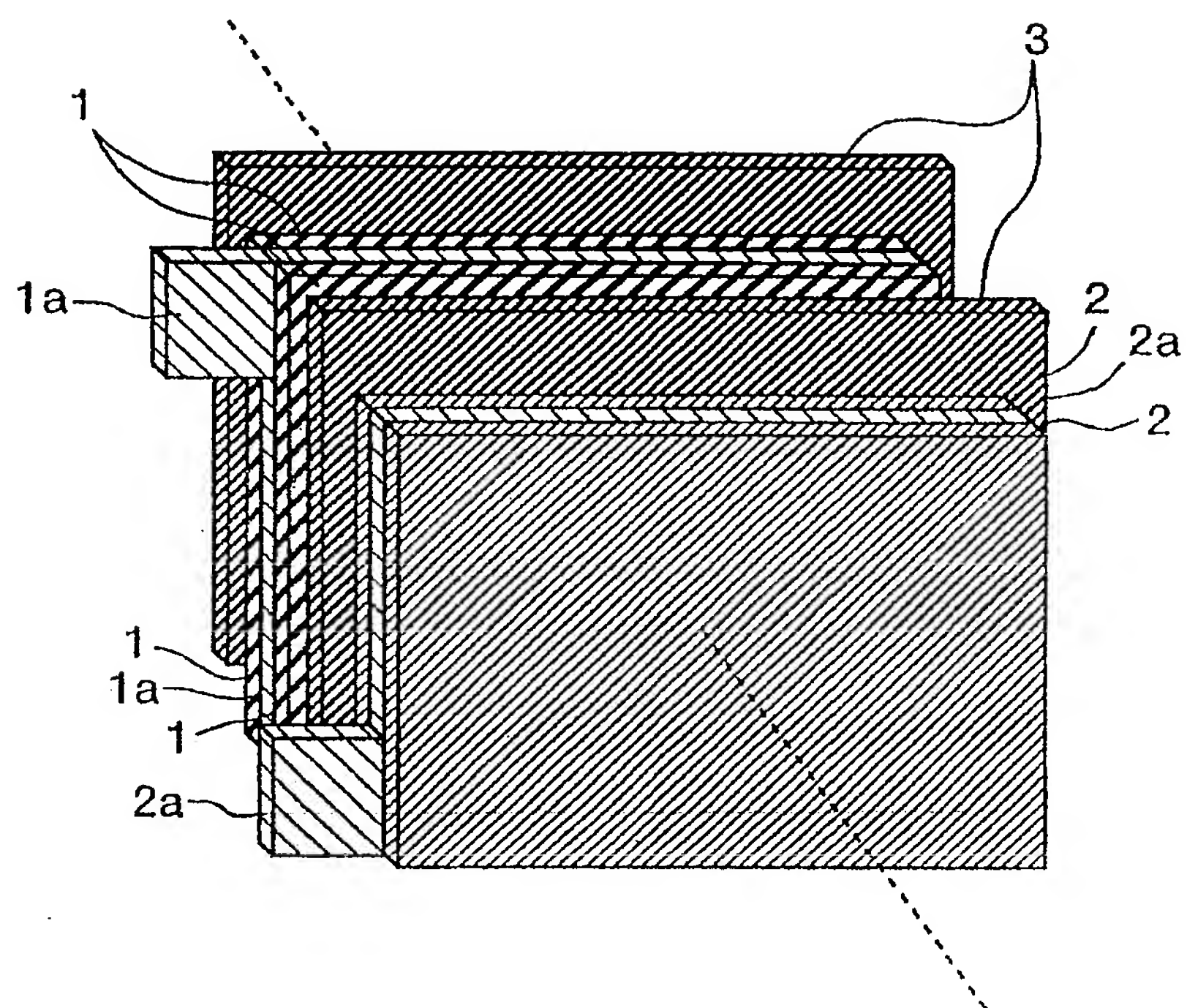
第 1 5 図



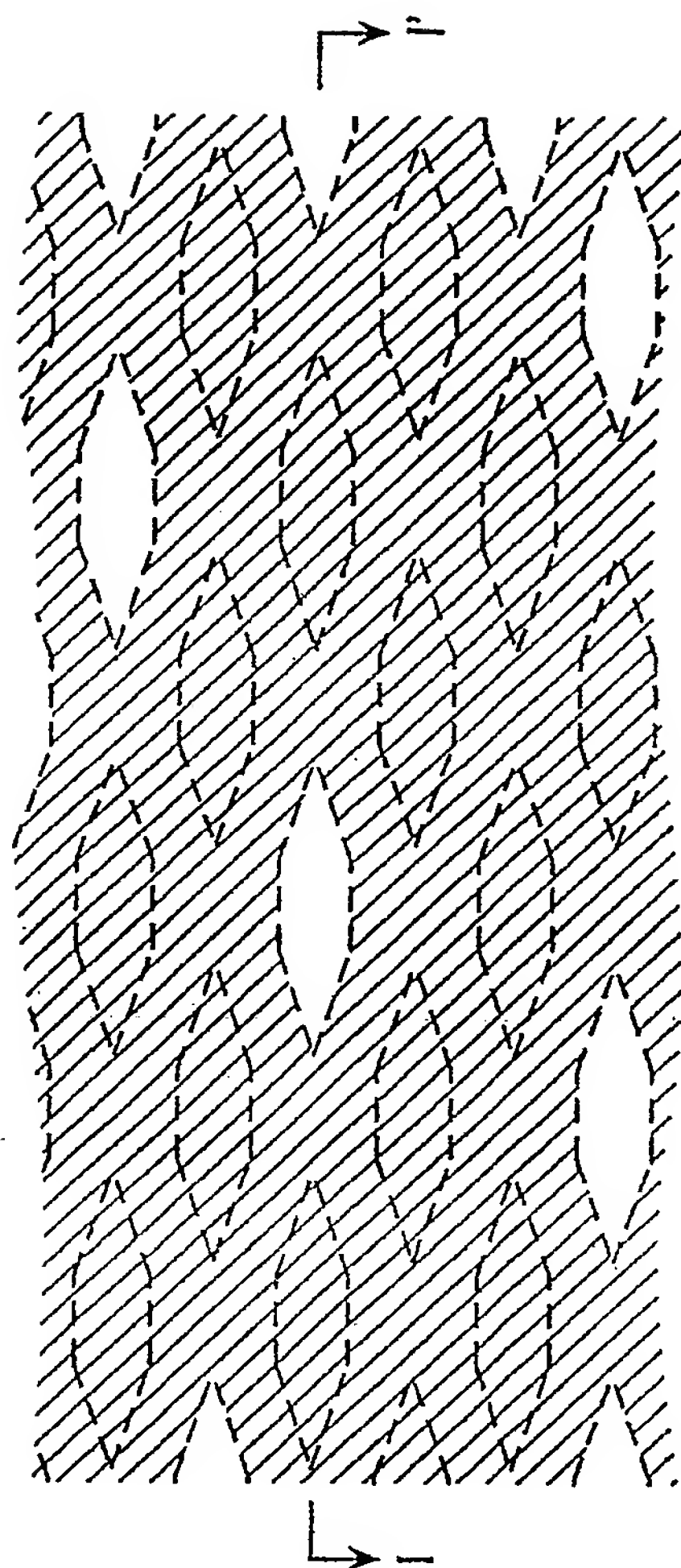
第16図



第17図



第18図



第 19 図

